

PERIODICAL ROOM  
GENERAL LIBRARY  
UNIV. OF MICH.

# ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN  
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,  
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,  
P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 81 HEFT 2  
DER GANZEN REIHE 386. BANDES 2. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT EINER TAFEL



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 8. September 1926.

# Inhalt

	Seite
1. E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. (Vierte Mitteilung.) . . . . .	109
2. A. Rubinowicz. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. (Antwort auf die Erwiderung von F. Kottler.) . . . . .	140
3. K. Cunradi. Beiträge zur autoelektronischen Entladung. (Hierzu Tafel I.) . . . . .	155
4. Viktor Guillemin jr. Zur Molekülstruktur des Methan . . . . .	173

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



d  
k  
r  
g  
s  
a  
t  
k

2  
(  
k  
(  
v  
c



# ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

## 1. Quantisierung als Eigenwertproblem; von E. Schrödinger

(Vierte Mitteilung<sup>1</sup>)

Inhaltsübersicht: § 1. Elimination des Energieparameters aus der Schwingungsgleichung. Die eigentliche Wellengleichung. Nichtkonservative Systeme. — § 2. Ausdehnung der Störungstheorie auf Störungen, welche explizite die Zeit enthalten. Dispersionstheorie. — § 3. Ergänzungen zu § 2: Angeregte Atome, entartete Systeme, Streckenspektrum. — § 4. Erörterung des Resonanzfalles. — § 5. Verallgemeinerung für eine beliebige Störung. — § 6. Relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen. — § 7. Über die physikalische Bedeutung des Feldskalars.

### § 1. Elimination des Energieparameters aus der Schwingungsgleichung. Die eigentliche Wellengleichung. Nichtkonservative Systeme

Die Wellengleichung (18) bzw. (18'') von S. 510 der zweiten Mitteilung

$$(1) \quad \Delta \psi - \frac{2(E - V)}{E^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

bzw.

$$(1') \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0,$$

welche das *Fundament* der in dieser Abhandlungsreihe versuchten Neubegründung der Mechanik bildet, leidet an dem Übelstand, daß sie das Veränderungsgesetz für den „mechanischen Feldskalar“  $\psi$  nicht *einheitlich* und nicht *allgemein* ausspricht. Gleichung (1) enthält nämlich den Energie- oder Frequenzparameter  $E$  und ist, wie a. a. O. ausdrücklich betont, mit einem *bestimmten*  $E$ -Wert gültig für Vorgänge, welche

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 361. 489; 80. S. 437. 1926; ferner über den Zusammenhang mit der Heisenbergschen Theorie: ebendort 79. S. 734.

von der Zeit ausschließlich durch einen *bestimmten* periodischen Faktor abhängen

$$(2) \quad \psi \sim P \cdot R \cdot \left( e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}} \right).$$

Gleichung (1) ist daher in Wirklichkeit um nichts allgemeiner als die Gleichung (1'), welche dem eben genannten Umstand Rechnung trägt und die Zeit gar nicht mehr enthält.

Wenn wir also Gleichung (1) oder (1') gelegentlich als „Wellengleichung“ bezeichnet haben, so geschah das eigentlich zu Unrecht, sie wäre richtiger als „Schwingungs-“ oder „Amplitudengleichung“ zu bezeichnen. Wir fanden aber mit ihr das Auslangen, weil ja an *diese* das Sturm-Liouvillesche Eigenwertproblem sich knüpft — ganz ebenso wie bei dem mathematisch völlig analogen Problem der freien Schwingungen von Saiten und Membranen — und nicht an die *eigentliche* Wellengleichung.

Dabei hatten wir bisher stets vorausgesetzt, daß die potentielle Energie  $V$  eine reine Koordinatenfunktion ist und *nicht* explizite von der Zeit abhängt. Es besteht aber das dringende Bedürfnis, die Theorie auf *nichtkonservative* Systeme auszudehnen, weil sich nur auf diese Weise das Verhalten des Systems unter der Einwirkung vorgegebener äußerer Kräfte, z. B. einer Lichtwelle oder eines vorüberfliegenden fremden Atoms, studieren läßt. Sobald nun aber  $V$  die Zeit explizite enthält, ist es offenbar *unmöglich*, der Gleichung (1) bzw. (1') zu genügen durch eine Funktion  $\psi$ , welche nur nach (2) von der Zeit abhängt. Man findet also dann mit der Amplitudengleichung nicht mehr das Auslangen, sondern muß auf die *eigentliche* Wellengleichung greifen.

Für konservative Systeme läßt sich dieselbe leicht angeben. (2) ist ja gleichbedeutend mit

$$(3) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = - \frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \psi.$$

Aus (1') und (3) kann man  $E$  durch Differentiationen eliminieren und erhält in leichtverständlicher symbolischer Schreibweise

$$(4) \quad \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right)^2 \psi + \frac{16\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0.$$

Dieser Gleichung hat jedes  $\psi$  zu genügen, welches nach (2), jedoch *mit beliebigem*  $E$ , von der Zeit abhängt; folglich auch

jedes  $\psi$ , das sich durch eine Fourierreihe nach der Zeit entwickeln läßt (natürlich mit Koordinatenfunktionen als Koeffizienten). Gleichung (4) ist daher offenbar die *einheitliche und allgemeine Wellengleichung für den Feldskalar  $\psi$* .

Sie ist, wie man sieht, nicht mehr von dem ganz einfachen Typus der schwingenden Membran, vielmehr in den Koordinaten von der *vierten* Ordnung und von sehr ähnlichem Typus, wie er bei vielen Problemen der Elastizitätstheorie vorkommt.<sup>1)</sup> Man braucht davon jedoch keine übermäßige Komplikation der Theorie zu befürchten oder gar die Notwendigkeit einer Revision der bisher angegebenen, an Gleichung (1') anknüpfenden Methoden. Enthält  $V$  die Zeit *nicht*, so kann man, von (4) ausgehend, den Ansatz (2) machen und darnach den Operator in (4) folgendermaßen aufspalten:

$$(4') \quad \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V + \frac{8\pi^2}{h^2} E \right) \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V - \frac{8\pi^2}{h^2} E \right) \psi = 0.$$

Diese Gleichung kann man *versuchsweise* aufspalten in zwei durch „entweder — oder“ verbundene Gleichungen, nämlich in Gleichung (1') und eine andere, die sich von (1') nur dadurch unterscheidet, daß in ihr der Eigenwertparameter minus  $E$  heißt, statt plus  $E$ , was nach (2) nicht zu neuen Lösungen führt. Die Aufspaltung von (4') ist nicht zwangsläufig, weil für Operatoren nicht der Satz gilt, daß „ein Produkt nur verschwinden kann, wenn mindestens ein Faktor verschwindet“. Dieser Mangel an Zwangsläufigkeit haftet ja aber den Methoden zur Lösung partieller Differentialgleichungen auf Schritt und Tritt an. Seine nachträgliche Rechtfertigung findet das Verfahren durch den Nachweis der *Vollständigkeit* der aufgefundenen Eigenfunktionen als Funktionen der Koordinaten. Sie gestattet, in Verbindung mit der Tatsache, daß nicht nur der Realteil, sondern auch der Imaginärteil von (2) der Gleichung (4) genügt, beliebige Anfangsbedingungen für  $\psi$  und  $\partial\psi/\partial t$  zu erfüllen.

Wir sehen also, daß die Wellengleichung (4), welche das Dispersionsgesetz schon in sich trägt, wirklich als Grundlage

1) Z. B. bei der schwingenden Platte:  $\Delta \Delta u + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$ . Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 8. S. 256.

der bisher entwickelten Theorie konservativer Systeme gelten kann. Ihre Verallgemeinerung für den Fall einer zeitlich variablen Potentialfunktion erfordert immerhin einige Vorsicht, weil dabei Glieder mit zeitlichen Ableitungen von  $V$  auftreten können, über die uns die Gleichung (4) nach der Art ihrer Gewinnung natürlich keinen Aufschluß geben kann. In der Tat stößt man nun bei dem Versuch, die Gleichung (4), wie sie dasteht, auf nichtkonservative Systeme zu übertragen, auf Komplikationen, die von einem Glied mit  $\partial V/\partial t$  herzurühren scheinen. Ich habe daher im folgenden einen etwas anderen Weg betreten, der rechnerisch außerordentlich viel einfacher ist und den ich für prinzipiell richtig halte.

Man muß die Ordnung der Wellengleichung nicht auf vier hinaufdrücken, um den Energieparameter aus ihr zu entfernen. Die für die Gültigkeit von (1') erforderliche Zeitabhängigkeit von  $\psi$  läßt sich statt durch (3) auch durch

$$(3'') \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \pm \frac{2\pi i}{h} E \psi$$

ausdrücken. Man kommt dann zu einer der beiden Gleichungen

$$(4'') \quad \Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0.$$

Wir werden verlangen, daß die komplexe Wellenfunktion  $\psi$  einer dieser beiden Gleichungen genüge. Da alsdann die konjugiert komplexe Funktion  $\bar{\psi}$  der anderen Gleichung genügt, wird man als reelle Wellenfunktion (wenn man sie benötigt) den Realteil von  $\psi$  ansehen dürfen. — Im Fall eines konservativen Systems ist (4'') mit (4) wesentlich äquivalent, da sich, wenn  $V$  die Zeit nicht enthält, der reelle Operator in das Produkt der zwei konjugiert komplexen zerlegen läßt.

## § 2. Ausdehnung der Störungstheorie auf Störungen, welche explizite die Zeit enthalten. Dispersionstheorie

Das Hauptinteresse richtet sich nicht auf Systeme, bei denen die zeitlichen Schwankungen der potentiellen Energie  $V$  von derselben Größenordnung sind, wie die räumlichen, sondern auf Systeme, die, an sich konservativ, durch Hinzutritt kleiner vorgegebener Funktionen der Zeit (und der

Koordinaten) zur potentiellen Energie *gestört* werden. Wir machen also den Ansatz:

$$(5) \quad V = V_0(x) + r(x, t),$$

wobei  $x$ , wie schon früher öfters, als Vertreter der Gesamtheit der Konfigurationskoordinaten steht. Das ungestörte Eigenwertproblem ( $r = 0$ ) sehen wir als *gelöst* an. Dann läßt sich das Störungsproblem durch *Quadraturen* lösen.

Wir wollen jedoch nicht sogleich das allgemeine Problem behandeln, sondern greifen aus der großen Zahl wichtiger Anwendungen, die unter die obige Fragestellung fallen, wegen seiner hervorstechenden Bedeutung, die eine getrennte Behandlung wohl auf alle Fälle rechtfertigt, das Problem der *Dispersionstheorie* heraus. Hier rühren die störenden Kräfte her von einem im Bereich des Atoms homogenen und synchron schwingenden elektrischen Wechselfeld, wir haben also, wenn es sich um linear polarisiertes monochromatisches Licht von der Frequenz  $\nu$  handelt, für das Störungspotential den Ansatz zu machen:

$$(6) \quad r(x, t) = A(x) \cos 2\pi\nu t$$

also

$$(5') \quad V = V_0(x) + A(x) \cos 2\pi\nu t.$$

Hier ist  $A(x)$  das negative Produkt der Lichtamplitude in diejenige Koordinatenfunktion, welche *nach der gewöhnlichen Mechanik* die Komponente des elektrischen Moments des Atoms in Richtung des elektrischen Lichtvektors bedeutet (etwa  $-F \sum e_i z_i$ , wenn  $F$  die Lichtamplitude,  $e_i$ ,  $z_i$  die Ladungen und  $z$ -Koordinaten der Massenpunkte, und das Licht in der  $z$ -Richtung polarisiert ist (wir entnehmen den zeitlich *variablen* Teil der Potentialfunktion mit ebensoviel oder ebensowenig Recht der gewöhnlichen Mechanik, wie früher, z. B. beim Keplerproblem, den *konstanten*).

Mit dem Ansatz (5') lautet Gleichung (4''):

$$(7) \quad \Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} (V_0 + A \cos 2\pi\nu t) \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0.$$

Für  $A = 0$  verwandeln sich diese Gleichungen durch den Ansatz:

$$(8) \quad \psi = u(x) e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}},$$

(der jetzt zunächst *nicht* als „pars realis“, sondern im eigentlichen Sinn gemeint ist), in die Amplitudengleichung (1') des ungestörten Problems, und man weiß, (vgl. § 1), daß auf diese Weise die Gesamtheit der Lösungen des ungestörten Problems gefunden wird. Es seien

$$E_k \text{ und } u_k(x); \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

die Eigenwerte und normierten Eigenfunktionen des ungestörten Problems, die wir als *bekannt* ansehen und, um uns nicht an Nebenfragen zu verlieren, die besonders zu überlegen sein werden, als *diskret* und untereinander *verschieden* annehmen wollen (nichtentartetes System ohne Streckenspektrum).

Lösungen des gestörten Problems werden wir dann, ganz genau wie im Falle eines von der Zeit unabhängigen Störungspotentials, in der Nachbarschaft *jeder* möglichen Lösung des ungestörten Problems zu suchen haben, also in der Nachbarschaft einer beliebigen Linearkombination mit konstanten Koeffizienten der [nach (8) mit den gehörigen Zeitfaktoren  $e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}$  zu beheftenden]  $u_k(x)$ . Die in der Nachbarschaft einer *bestimmten* Linearkombination gelegene Lösung des gestörten Problems wird physikalisch *die* Bedeutung haben, daß *sie* es ist, welche sich zunächst einstellt, wenn beim Eintreffen der Lichtwelle gerade diese bestimmte Linearkombination von freien Eigenschwingungen vorlag (vielleicht mit geringfügigen Änderungen beim Vorgang des „Aufschaukelns“).

Da nun aber die Gleichung auch des gestörten Problems *homogen* ist — dieser Mangel an Analogie mit den „erzwungenen Schwingungen“ der Akustik sei nachdrücklich hervorgehoben! — so genügt es offenbar, die gestörte Lösung in der Nachbarschaft jedes *einzelnen*

$$(9) \quad u_k(x) e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}$$

aufzusuchen, welche man alsdann ad libitum linear kombinieren kann, ganz ebenso wie die ungestörten Lösungen.

Wir machen also jetzt zur Lösung der ersten Gleichung (7) den Ansatz:

$$(10) \quad \psi = u_k(x) e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} + w(x, t).$$

[Das untere Vorzeichen, d. h. die zweite Gleichung (7), lassen wir fortan beiseite, sie würde nichts Neues liefern.] Das Zusatzglied  $w(x, t)$  darf als klein angesehen, sein Produkt mit dem Störungspotential darf vernachlässigt werden. Berücksichtigt man das beim Einsetzen von (10) in (7) und berücksichtigt man, daß  $u_k(x)$  und  $E_k$  Eigenfunktion und Eigenwert des ungestörten Problems sind, so kommt:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta w - \frac{8\pi^2}{h^2} V_0 w - \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{8\pi^2}{h^2} A \cos 2\pi \nu t \cdot u_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} \\ &= \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k \cdot \left( e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k + h\nu)} + e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k - h\nu)} \right). \end{aligned} \right.$$

Dieser Gleichung ist leicht und wesentlich *nur* durch den Ansatz zu genügen:

$$(12) \quad w = w_+(x) e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k + h\nu)} + w_-(x) e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k - h\nu)},$$

wenn man die zwei Funktionen  $w_{\pm}$  bzw. den zwei Gleichungen unterwirft

$$(13) \quad \Delta w_{\pm} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - V_0) w_{\pm} = \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k.$$

Dieser Schritt ist wesentlich *eindeutig*. Zwar scheint es zunächst, daß man zu (12) noch ein beliebiges Aggregat ungestörter Eigenschwingungen hinzufügen kann. Allein dieses Aggregat müßte klein von erster Ordnung angenommen werden (da diese Annahme über  $w$  gemacht ist) und bietet dann vorläufig kein Interesse, da es höchstens Störungen von der zweiten Ordnung hervorruft.

In den Gleichungen (13) haben wir nun endlich jene *inhomogenen* Gleichungen vor uns, auf die zu stoßen wir füglich erwarten durften — trotz des oben betonten Mangels an Analogie mit eigentlichen erzwungenen Schwingungen. Dieser Mangel an Analogie ist außerordentlich wichtig und gibt sich in den Gleichungen (13) in folgenden zwei Umständen kund. *Erstens* tritt als „zweites Glied“ („erregende Kraft“) nicht die Störungsfunktion  $A(x)$  *allein* auf, sondern ihr *Produkt* mit der schon vorhandenen freien Schwingungsamplitude. Das ist unerläßlich, um den physikalischen Tatsachen gerecht zu werden, denn die Reaktion des Atoms auf eine einfallende Lichtwelle

hängt in eminentem Maße von dem *Zustand* ab, in welchem das Atom sich gerade befindet, während die erzwungenen Schwingungen einer Membran, Platte usw. bekanntlich ganz unabhängig sind von den eventuell übergelagerten Eigenschwingungen, mithin ein ganz unbrauchbares Bild liefern würden. *Zweitens* tritt auf der linken Seite von (13) an der Stelle des Eigenwertes, d. h. als „erregende Frequenz“ nicht die Frequenz  $\nu$  der Störungskraft *allein* auf, vielmehr das eine Mal ihre Summe, das andere Mal ihre Differenz gegen die der schon vorhandenen freien Schwingung. Das ist gleichfalls eine unerläßliche Forderung, denn sonst würden die Eigenfrequenzen selbst, die doch den *Termfrequenzen* entsprechen, als *Resonanzstellen* fungieren, und nicht wie zu fordern ist, und wie Gleichung (13) wirklich ergibt, die *Differenzen* der Eigenfrequenzen und zwar wie man mit Befriedigung erkennt: *nur* die Differenzen einer Eigenfrequenz, *die wirklich angeregt ist*, gegen alle übrigen, *nicht* die Differenzen von Eigenfrequenzpaaren, von denen *keine* angeregt ist.

Um dies genauer zu überblicken, führen wir das Lösungsverfahren bis zu Ende. Nach wohlbekannterer Methode<sup>1)</sup> finden wir als *eindeutige* Lösungen von (13):

$$(14) \quad w_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kn}' u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu}$$

mit

$$(15) \quad a_{kn}' = \int A(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx.$$

$\rho(x)$  ist die „Dichtefunktion“, d. h. diejenige Funktion der Lagekoordinaten, mit der Gleichung (1') multipliziert werden muß, um sie zu einer selbstadjungierten zu machen. Die  $u_n(x)$  sind als normiert vorausgesetzt. Ferner ist vorausgesetzt, daß  $h\nu$  mit *keiner* der *Eigenwertdifferenzen*  $E_k - E_n$  *genau übereinstimmt*. Von diesem „Resonanzfall“ wird später die Rede sein (vgl. § 4).

Bilden wir nun aus (14) nach (12) und (10) die gesamte gestörte Schwingung, so ergibt sich:

1) Vgl. 3. Mitteilung §§ 1 u. 2, Text bei Gleichungen (8) u. (24).



$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \psi &= u_k(x) e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn}' u_n(x) \left( e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k + h\nu)} \frac{1}{E_k - E_n + h\nu} + e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k - h\nu)} \frac{1}{E_k - E_n - h\nu} \right). \end{aligned} \right.$$

Es schwingen also im Störungsfalle mit jeder *freien* Schwingung  $u_k(x)$  alle jene Schwingungen  $u_n(x)$  in kleiner Amplitude mit, für welche  $a_{kn}' \neq 0$ . Es sind das genau diejenigen, welche, wenn sie mit  $u_k$  als freie Schwingungen zusammenbestehen, zu einer Ausstrahlung Anlaß geben, die (ganz oder teilweise) in der Polarisationsrichtung der einfallenden Welle polarisiert ist. Denn  $a_{kn}'$  ist ja, von einem Faktor abgesehen, nichts anderes als die in diese Polarisationsrichtung fallende Amplitudenkomponente des mit der Frequenz  $(E_k - E_n)/h$  oszillierenden *elektrischen Moments* des Atoms nach der *Undulationsmechanik*, welches beim Zusammenbestehen von  $u_k$  und  $u_n$  auftritt.<sup>1)</sup> — Das Mitschwingen findet jedoch nicht mit der diesen Schwingungen eigentümlichen Eigenfrequenz  $E_n/h$ , auch nicht mit der Frequenz  $\nu$  der Lichtwelle statt, vielmehr mit der Summe und mit der Differenz von  $E_k/h$  (d. i. die Frequenz der *einen* bestehenden *freien* Schwingung) und  $\nu$ .

Als *reelle* Lösung kann der Realteil oder der Imaginärteil von (16) betrachtet werden. — Wir operieren aber im folgenden mit der komplexen Lösung selbst.

Um die Bedeutung unseres Ergebnisses für die Dispersions-*theorie* zu erkennen, hat man die Ausstrahlung zu untersuchen, die aus dem Zusammenbestehen der erregten *Zwangsschwingungen* mit der ursprünglich schon vorhandenen *freien* Schwingung entspringt. Bilden wir zu dem Zweck nach dem bisher stets benutzten Verfahren<sup>2)</sup> — eine Kritik folgt im § 7 — das Produkt der komplexen Wellenfunktion (16) in den konjugiert komplexen Wert, d. h. also die Norm der komplexen Wellenfunktion  $\psi$ . Dabei beachten wir, daß die Störungsglieder klein

1) Vgl. das Folgende und § 7.

2) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 755. 1926; ferner die Berechnung der Starkeffektintensitäten in der dritten Mitteilung. An der erstgenannten Stelle wurde statt  $\psi \bar{\psi}$  der Realteil von  $\psi \bar{\psi}$  vorgeschlagen. Das war ein Fehlgriff, der schon in der 3. Mitt. verbessert wurde.

sind, so daß ihre Quadrate und Produkte untereinander beiseite zu lassen sind. Man erhält nach leichter Reduktion<sup>1)</sup>:

$$(17) \quad \psi \bar{\psi} = u_k(x)^2 + 2 \cos 2\pi \nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_k - E_n) a_{kn}' u_k(x) u_n(x)}{(E_k - E_n)^2 - h^2 \nu^2}.$$

Nach der *heuristischen Hypothese* über die elektrodynamische Bedeutung des Feldskalars  $\psi$ , die uns beim Starkeffekt des Wasserstoffs zu den richtigen Auswahl- und Polarisationsregeln und zu einer recht befriedigenden Darstellung der Intensitätsverhältnisse geführt hat, stellt die vorstehende Größe — von einer multiplikativen Konstante abgesehen — die Dichte der Elektrizität als Funktion der Raumkoordinaten und der Zeit dar, wenn  $x$  nur drei Raumkoordinaten vertritt, d. h. wenn es sich um das *Einelektronenproblem* handelt. In sinngemäßer Verallgemeinerung dieser Hypothese — worüber Näheres im § 7 — sehen wir jetzt, im allgemeinen Fall, als Dichte der Elektrizität, die mit *einem* der klassisch-mechanischen Massenpunkte „verknüpft“ ist, oder „von ihm herrührt“ oder „ihm wellenmechanisch entspricht“, folgendes an: das mit einer gewissen Konstante, der klassischen „Ladung“ des betreffenden Massenpunktes, multiplizierte *Integral* von  $\psi \bar{\psi}$  über alle diejenigen Systemkoordinaten, welche klassisch-mechanisch die Lage der *übrigen* Massenpunkte festlegen. Die gesamte Ladungsdichte in einem Raumpunkt wird dann dargestellt durch die über alle Massenpunkte erstreckte *Summe* der genannten Integrale.

Um dann irgendeine Raumkomponente des gesamten wellenmechanischen *Dipolmomentes* als Funktion der Zeit zu finden, hat man nach dieser Hypothese den Ausdruck (17) mit derjenigen Koordinatenfunktion zu multiplizieren, welche *klassisch-mechanisch* die betreffende Dipolkomponente als Funktion der Konfiguration des Punktsystems gibt, also z. B. mit

$$(18) \quad M_y = \sum e_i y_i,$$

1) Wir nehmen einfachheitshalber, wie bisher stets, die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  als *reell* an, bemerken aber, daß es unter Umständen sehr viel bequemer ja geradezu geboten ist, mit komplexen Aggregaten der reellen Eigenfunktionen zu arbeiten, z. B. bei den Eigenfunktionen des Keplerproblems mit  $e^{\pm m \varphi i}$  statt mit  $\frac{\cos m \varphi}{\sin m \varphi}$ .

wenn es sich um das Dipolmoment in der  $y$ -Richtung handelt. Sodann hat man über *alle* Konfigurationskoordinaten zu integrieren.

Führen wir das aus. Setzen wir zur Abkürzung

$$(19) \quad b_{kn} = \int M_y(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx .$$

Verdeutlichen wir ferner die Definition der  $a_{kn}'$  nach (15), indem wir uns erinnern, daß, wenn der einfallende elektrische Lichtvektor durch

$$(20) \quad \mathfrak{E}_z = F \cos 2\pi \nu t$$

gegeben ist,  $A(x)$  die Bedeutung hat

$$(21) \quad \begin{cases} A(x) = -F \cdot M_x(x) , \\ \text{wobei } M_x(x) = \sum \epsilon_i z_i . \end{cases}$$

Setzt man dann, analog mit (19),

$$(22) \quad a_{kn} = \int M_x(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx ,$$

so ist  $a_{kn}' = -F a_{kn}$  und man findet durch Ausführung der geplanten Integration:

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \int M_y \psi \bar{\psi} \rho dx &= a_{kk} \\ &+ 2F \cos 2\pi \nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_n - E_k) a_{kn} b_{kn}}{(E_k - E_n)^2 - h^2 \nu^2} \end{aligned} \right.$$

für das resultierende elektrische Moment, dem die Sekundärstrahlung zuzuschreiben ist, zu der die einfallende Welle (20) Anlaß gibt.

Für die Ausstrahlung kommt es natürlich nur auf den zweiten, zeitlich variablen Teil an, während der erste das zeitlich konstante Dipolmoment darstellt, das mit der ursprünglich bestehenden freien Schwingung eventuell verknüpft ist. Dieser variable Teil sieht ziemlich vernünftig aus und dürfte allen Anforderungen entsprechen, die man an eine „Dispersionsformel“ zu stellen gewohnt ist. Man beachte vor allem das Auftreten auch derjenigen, sogenannten „negativen“ Glieder, welche — in der üblichen Ausdrucksweise — der Übergangsmöglichkeit auf ein tieferes Niveau ( $E_n < E_k$ ) entsprechen und auf welche

zuerst Kramers<sup>1)</sup> auf Grund korrespondenzmäßiger Überlegungen die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Überhaupt ist unsere Formel — trotz der sehr verschiedenen Bezeichnungs- und Denkweise — wohl als formal identisch mit der Kramerschen Sekundärstrahlungsformel zu bezeichnen. Der wichtige Zusammenhang der Sekundärstrahlungskoeffizienten mit den spontanen Strahlungskoeffizienten  $a_{kn}$ ,  $b_{kn}$  ist in Evidenz gesetzt und zwar wird die Sekundärstrahlung auch hinsichtlich ihres Polarisationszustandes genau beschrieben.<sup>2)</sup>

Was den Absolutbetrag der gestreuten Strahlung bzw. der induzierten Dipolmoments anlangt, so möchte ich glauben, daß auch er durch Formel (23) richtig wiedergegeben wird, obwohl ein Fehlgriff im Zahlenfaktor beim Ansetzen der oben eingeführten heuristischen Hypothese selbstverständlich im Bereich der Möglichkeit liegt. Die physikalische Dimension ist jedenfalls die richtige, denn da die Quadratintegrale der Eigenfunktionen auf Eins normiert sind, sind die  $a_{kn}$ ,  $b_{kn}$  nach (18), (19), (21), (22) elektrische Momente. Das Verhältnis des induzierten Dipolmoments zum spontanen ist, wenn  $\nu$  von der betreffenden Emissionsfrequenz weit ab liegt, größenordnungsmäßig gleich dem Verhältnis der potentiellen Zusatzenergie  $h\nu_{kn}$  zur „Energienstufe“  $E_k - E_n$ .

### § 3. Ergänzungen zu § 2: Angeregte Atome, entartete Systeme, Streckenspektrum

Der Übersichtlichkeit wegen wurden im vorigen Paragraph einige spezielle Annahmen gemacht und manche Fragen beiseite gesetzt, die nun nachträglich zu überlegen sind.

Zunächst: was geschieht, wenn die Lichtwelle das Atom

1) H. A. Kramers, Nature 10. Mai 1924; ebendort 30. August 1294; H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 31. S. 631. 1925. Die am letzteren Ort gegebene korrespondenzmäßige Beschreibung der Polarisation des Streulichts (Gl. 27) ist mit der unseren *formal* fast identisch.

2) Es ist wohl kaum nötig, zu sagen, daß die beiden Richtungen, die wir einfachheitshalber als „*x*-Richtung“ und „*y*-Richtung“ bezeichnet haben, nicht gerade zueinander senkrecht zu sein brauchen. Das eine ist die Polarisationsrichtung der einfallenden Welle, das andere ist diejenige Polarisationskomponente der Sekundärwelle, für die man sich gerade interessiert.

in einem Zustand antrifft, in welchem nicht, wie bisher angenommen, nur die *eine* freie Schwingung  $u_k$  angeregt ist, sondern mehrere, sagen wir einmal zwei,  $u_k$  und  $u_l$ ? Wie schon oben bemerkt, sind dann im Störungsfalle einfach die zwei dem Index  $k$  und dem Index  $l$  entsprechenden Störungslösungen (16) additiv zu verknüpfen, nachdem man sie mit konstanten (eventuell komplexen) Koeffizienten beehftet hat, die der für die freien Schwingungen vorausgesetzten *Stärke* und dem Phasenverhältnis ihrer Anregung entspricht. Man überblickt wohl, ohne die Rechnung wirklich durchzuführen, daß dann in dem Ausdruck für  $\psi \bar{\psi}$  und ebenso in dem Ausdruck (23) für das resultierende elektrische Moment *nicht bloß* das entsprechende lineare Aggregat der früher erhaltenen Glieder auftritt, d. h. der Ausdrücke (17) bzw. (23), einmal mit  $k$ , das andere Mal mit  $l$  geschrieben; sondern es treten außerdem noch „Kombinationsglieder“ auf, und zwar *erstens*, von höchster Größenordnung, ein Glied mit

$$(24) \quad u_k(x) u_l(x) e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_l)t}$$

welches die *spontane* Ausstrahlung wiedergibt, die mit dem Zusammenbestehen der beiden *freien* Schwingungen verbunden ist; *zweitens* Störungsglieder erster Ordnung, die mit der störenden Feldamplitude proportional sind und dem Zusammenwirken der zu  $u_k$  gehörigen Zwangsschwingungen mit der freien Schwingung  $u_l$  — und der zu  $u_l$  gehörigen Zwangsschwingungen mit  $u_k$  entsprechen. Die *Frequenz* dieser in (17) bzw. (23) neuauftretenden Glieder ist, wie man wohl auch noch ohne Durchführung der Rechnung überblickt, *nicht  $\nu$* , sondern

$$(25) \quad |\nu \pm (E_k - E_l)/h|.$$

(Neue „Resonanznenner“ treten jedoch in diesen Gliedern *nicht* auf.) Man hat es also hier mit einer Sekundärstrahlung zu tun, deren Frequenz weder mit der erregenden Lichtfrequenz, noch mit einer Spontanfrequenz des Systems zusammenfällt, sondern eine Kombinationsfrequenz beider ist.

Das Vorhandensein dieser merkwürdigen Art von Sekundärstrahlung wurde zuerst von Kramers und Heisenberg a. a. O. auf Grund korrespondenzmäßiger Überlegungen postuliert, dann von Born, Heisenberg und Jordan auf Grund der Heisen-

bergischen Quantenmechanik.<sup>1)</sup> Experimentell nachgewiesen wurde sie, soviel mir bekannt, noch in keinem Falle. Die vorliegende Theorie läßt nun auch sehr deutlich erkennen, daß das Auftreten dieser Streustrahlung an besondere Bedingungen geknüpft ist, welche wohl eigens zu dem Zweck anzustellende Versuche erheischen. Erstens müssen zwei Eigenschwingungen  $u_k$  und  $u_l$  kräftig erregt sein, so daß alle Versuche ausscheiden, die an Atomen im Normalzustand angestellt sind — und das ist die überwiegende Mehrzahl. Zweitens muß mindestens ein dritter Eigenschwingungszustand  $u_n$  existieren (d. h. möglich, er braucht nicht erregt zu sein), welcher sowohl mit  $u_k$  als auch mit  $u_l$  kombiniert zu kräftiger Spontanemission führt. Denn mit dem Produkt der betreffenden Spontanemissionskoeffizienten ( $a_{kn} b_{ln}$  und  $a_{ln} b_{kn}$ ) ist die aufzufindende außergewöhnliche Streustrahlung proportional. Die Kombination ( $u_k, u_l$ ) brauchte an und für sich nicht kräftig zu emittieren, es würde nichts schaden, wenn selbst — in der Sprache der älteren Theorie — dieser „Übergang verboten“ wäre. Dennoch wird man praktisch auch diese Forderung hinzufügen müssen, und zwar die Forderung, daß die Linie ( $u_k, u_l$ ) während des Versuches wirklich kräftig ausgesandt wird, weil das eigentlich das einzige Mittel ist, um sich zu vergewissern, daß wirklich beide Eigenschwingungen, und zwar in denselben Atomindividuen und in einer hinreichenden Zahl solcher, kräftig erregt sind. Bedenkt man nun, daß in den kräftigen und am meisten untersuchten Termreihen, d. i. in den gewöhnlichen  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Reihen, die Verhältnisse meistens so liegen, daß zwei Terme, die mit einem dritten kräftig kombinieren, dies untereinander nicht tun, so erscheint wirklich eine besondere Auswahl des Versuchsobjektes und der Versuchsbedingungen nötig, um die in Rede stehende Streustrahlung mit Sicherheit erwarten zu dürfen, besonders da sie von anderer Frequenz ist als das einfallende Licht und daher nicht zu Dispersion oder Rotationspolarisation Anlaß geben, sondern nur als allseitiges Streulicht bemerkt werden kann.

Die oben zitierte quantenmechanische Dispersionstheorie von Born, Heisenberg und Jordan, gestattet, soweit ich es

1) Born, Heisenberg und Jordan, Ztschr. f. Phys. 35. S. 572. 1926.

übersehe, trotz ihrer großen formalen Ähnlichkeit mit der vorliegenden, dennoch *keine* Überlegungen von der eben durchgeführten Art. Denn sie spricht nur von *einer* Reaktionsweise des Atoms gegen einfallende Strahlung. Sie faßt das Atom als ein zeitloses Ganzes und vermag bisher nicht zu sagen, wie sich in ihrer Sprache die unbezweifelbare Tatsache ausdrücken läßt, daß das Atom sich zu verschiedenen Zeiten in *verschiedenen* Zuständen befinden kann und dann erwiesenermaßen in *verschiedener* Weise auf einfallende Strahlung reagiert.<sup>1)</sup>

Wir wenden uns jetzt einer anderen Frage zu. Im § 2 wurden die sämtlichen Eigenwerte als *diskret* und untereinander *verschieden* vorausgesetzt. Wir lassen zunächst die zweite Voraussetzung fallen und fragen: was ändert sich, wenn *mehrfache* Eigenwerte vorkommen, d. h. wenn *Entartung* vorliegt? Vielleicht erwartet man, daß dann ähnliche Komplikationen auftreten, wie wir ihnen im Falle einer zeitlich konstanten Störung (dritte Mitteilung, § 2) begegnet sind, d. h. daß erst durch Auflösen einer „Säkulargleichung“ ein der speziellen Störung angepaßtes System von Eigenfunktionen des ungestörten Atoms bestimmt und zur Durchführung der Störungsrechnung verwendet werden muß. Das trifft im Falle einer *beliebigen* Störung  $r(x, t)$ , wie wir sie in Gl. (5) angesetzt hatten, in der Tat zu, aber gerade im Falle der Störung durch eine Lichtwelle, Gl. (6) trifft es *nicht* zu, jedenfalls in der bisher verfolgten ersten Näherung und solange an der Voraussetzung festgehalten wird, daß die Lichtfrequenz  $\nu$  mit keiner der in Betracht kommenden spontanen Emissionsfrequenzen zusammenfällt. Dann ist nämlich der Parameterwert in der für die Amplituden der Störungsschwingungen aufgestellten Doppelgleichung (13) *kein* Eigenwert und das Gleichungspaar hat stets das eindeutige Lösungspaar (14), in welchem keine verschwindenden Nenner auftreten, auch wenn  $E_k$  ein mehrfacher Eigenwert ist. Dabei sind *nicht etwa* die Summenglieder, für welche  $E_n = E_k$  ist, zu unterdrücken, ebensowenig wie das Summenglied  $n = k$  selbst. Bemerkenswert ist, daß durch diese Glieder — wenn eines davon wirklich, d. h. mit

1) Zu dieser Schwierigkeit, den *zeitlichen Ablauf* eines Ereignisses zu erfassen, vergleiche man besonders die Schlußworte in Heisenbergs jüngster Darstellung seiner Theorie, Math. Ann. 95. S. 683. 1926.

nichtverschwindendem  $a_{k,n}$ , auftritt — auch die Frequenz  $\nu = 0$  unter den Resonanzfrequenzen erscheint. Zu der „gewöhnlichen“ Streustrahlung liefern diese Glieder freilich, wie man aus (23) erkennt, wegen  $E_k - E_n = 0$  keinen Beitrag.

Die Vereinfachung, daß man auf eine eventuell vorhandene Entartung wenigstens in erster Näherung nicht besonders Rücksicht zu nehmen braucht, tritt, wie wir weiter unten überlegen werden (vgl. § 5), immer dann auf, wenn, wie es bei der Lichtwelle der Fall ist, der zeitliche Mittelwert der Störungsfunktion verschwindet oder, was dasselbe ist, wenn deren zeitliche Fourierentwicklung kein konstantes, d. h. von der Zeit unabhängiges Glied enthält.

Während also unsere *erste* Voraussetzung über die Eigenwerte — daß sie *einfach* sein sollen — sich eigentlich als eine überflüssige Vorsicht erwiesen hat, führt ein Abgehen von der *zweiten* — daß sie durchaus *diskret* sein sollen — zwar auch keine *prinzipiellen* Änderungen herbei, aber doch recht erhebliche Änderungen im äußeren Habitus der Rechnung, so ferne nämlich zu den diskreten Summen in (14), (16), (17), (23) *Integrale* über das Streckenspektrum der Gleichung (1') hinzutreten. Die Theorie solcher Integraldarstellungen ist von H. Weyl<sup>1)</sup>, allerdings nur für gewöhnliche Differentialgleichungen entwickelt worden, doch dürfte die Übertragung auf partielle wohl gestattet sein. Der Sachverhalt ist in aller Kürze dieser.<sup>2)</sup> Wenn die zu den inhomogenen Gleichungen (13) gehörige homogene Gleichung, d. i. die Schwingungsgleichung (1') des ungestörten Systems, neben einem Punktspektrum auch ein Streckenspektrum besitzt, das von  $E = a$  bis  $E = b$  reichen möge, dann läßt sich eine willkürliche Funktion  $f(x)$  natürlich nicht mehr nach den normierten diskreten Eigenfunktionen  $u_n(x)$  allein entwickeln:

$$(26) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) \quad \text{mit} \quad \varphi_n = \int f(x) u_n(x) \varrho(x) dx,$$

1) H. Weyl, Math. Ann. 68. S. 220. 1910; Gött. Nachr. 1910. Vgl. auch E. Hilb, Sitz.-Ber. d. Physik. Mediz. Soc. Erlangen 43. S. 68. 1911; Math. Ann. 71. S. 76. 1911. — Hr. H. Weyl verdanke ich nicht nur diese Literaturangaben, sondern auch sehr wertvolle mündliche Unterweisung in diesen nicht ganz einfachen Dingen.

2) Die hier gegebene Darstellung verdanke ich Hr. E. Fues.



sondern es muß eine Integralentwicklung nach den Eigenlösungen  $u(x, E)$ , welche zu den Eigenwerten  $a < E < b$  gehören, hinzutreten:

$$(27) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) + \int_a^b u(x, E) \varphi(E) dE,$$

wobei wir zur Betonung der Analogie für die „Koeffizientenfunktion“  $\varphi(E)$  absichtlich denselben Buchstaben wählen, wie für die diskreten Koeffizienten  $\varphi_n$ . Hat man nun die Eigenlösung  $u(x, E)$  ein für allemal durch Beheftung mit einer passenden Funktion von  $E$  derart normiert, daß

$$(28) \quad \int_{E'}^{E'+\Delta} dx \varrho(x) \int_{E'}^{E'+\Delta} u(x, E) u(x, E') dE' = 1$$

bzw. = 0,

je nachdem  $E$  dem Intervall  $E', E' + \Delta$  angehört oder nicht, dann ist in der Entwicklung (27) unter dem Integralzeichen zu setzen:

$$(29) \quad \varphi(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \varrho(\xi) f(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' \cdot d\xi,$$

wobei das erste Integralzeichen sich wie immer auf das Grundgebiet der Variablengruppe  $x$  bezieht.<sup>1)</sup> Die Erfüllbarkeit von (28) und die Existenz der Entwicklung (27) vorausgesetzt — welche beides, wie gesagt von Weyl für gewöhnliche Differentialgleichungen bewiesen ist — leuchtet die Bestimmung der „Koeffizientenfunktion“ nach (29) fast ebenso unmittelbar ein, wie die wohlbekannte Bestimmung von Fourierkoeffizienten.

Die wichtigste und schwierigste Aufgabe im konkreten Einzelfall ist dabei die Durchführung der Normierung von  $u(x, E)$ , d. h. die Aufsuchung derjenigen Funktion von  $E$  mit welcher die zunächst nichtnormiert vorliegende Eigenlösung des Streckenspektrums zu multiplizieren ist, um darnach der Bedingung (28) genüge zu tun. Auch für diese praktische Aufgabe enthalten Hrn. Weyls oben zitierte Arbeiten sehr

1) Wie mir Hr. E. Fues mitteilt, darf man in praxi sehr häufig den Grenzprozeß unterdrücken und für das innere Integral  $u(\xi, E)$  schreiben; nämlich immer dann, wenn  $\int \varrho(\xi) f(\xi) u(\xi, E) d\xi$  existiert.

wertvolle Anleitung und einige durchgerechnete Beispiele. Ein Beispiel aus der Atomdynamik ist in einer gleichzeitig in diesen Annalen erscheinenden Abhandlung des Hrn. Fues über die Intensitäten der Bandenspektren durchgeführt.

Wir wenden das jetzt auf unser Problem, d. h. auf die Auflösung des Gleichungspaares (13) für die Amplituden  $w_{\pm}$  der Störungsschwingungen an, wobei wir jedoch nach wie vor voraussetzen, daß die *eine* erregte *freie* Schwingung  $u_k$  dem diskreten Punktspektrum angehöre. Wir entwickeln die rechte Seite von (13) nach dem Schema (27)

$$(30) \quad \frac{4\pi^2}{h^2} A(x) u_k(x) = \frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha'_{kn} u_n(x) + \frac{4\pi^2}{h^2} \int_a^b u(x, E) \alpha'_k(E) dE,$$

wo  $\alpha'_{kn}$  durch (15) und  $\alpha'_k(E)$  nach (29) durch

$$(15) \quad \alpha'_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \varrho(\xi) A(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' \cdot d\xi$$

gegeben ist. Denkt man sich die Entwicklung (30) in (13) eingesetzt, entwickelt dann auch die gesuchte Lösung  $w_{\pm}(x)$  in ganz analoger Weise nach den Eigenlösungen  $u_n(x)$  und  $u(x, E)$  und berücksichtigt, daß für die letztgenannten Funktionen die linke Seite von (13) den Wert

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E_n) u_n(x)$$

bzw.

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E) u(x, E)$$

annimmt, dann erhält man durch „Koeffizientenvergleichung“ als Verallgemeinerung von (14)

$$(14') \quad w_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha'_{kn} u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu} + \frac{1}{2} \int_a^b \frac{\alpha'_k(E) u(x, E)}{E_k - E \pm h\nu} dE.$$

Die weitere Durchführung ist völlig analog mit der in § 2. Man erhält schließlich als *Zusatzglied* zu (23)

$$(23') \quad + 2 \cos 2\pi\nu t \int d\xi \varrho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \int_a^b \frac{(E_k - E) \alpha'_k(E) u(\xi, E)}{(E_k - E)^2 - h^2 \nu^2} dE.$$

Hier darf man die Integrationsfolge vielleicht nicht immer ohne weiteres vertauschen, weil das Integral nach  $\xi$  eventuell nicht konvergiert. Man kann jedoch — ein anschauliches Surrogat eines exakten Grenzüberganges, der hier übergangen werden

möge — das Integral  $\int_a^b$  in viele kleine Stücke, sagen wir von der Länge  $\Delta$  zerlegen, hinreichend klein, um alle auftretenden Funktionen von  $E$  auf einem solchen Stück als konstant anzusehen, mit Ausnahme von  $u(x, E)$ , für welches sich das, wie aus der allgemeinen Theorie folgt, nicht durch eine feste, von  $\xi$  unabhängige Intervallteilung erreichen läßt. Dann kann man die übrigen Funktionen aus den Teilstreckenintegralen herausheben und erhält schließlich exakt als *Zusatzglied zu dem sekundärstrahlenden Dipolmoment* (23) folgendes:

$$(23'') \quad 2 F \cos 2\pi \nu t \int_a^b \frac{(E - E_k) \alpha_k(E) \beta_k(E)}{(E_k - E)^2 - h^2 \nu^2} dE$$

mit

$$(22') \quad \alpha_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) M_x(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' \cdot d\xi$$

$$(19') \quad \beta_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' \cdot d\xi$$

(ich bitte, die volle Analogie zu den mit gleicher Nummer, ohne Striche, versehenen Formeln von § 2 zu beachten).

Die vorstehende Rechenskizze kann natürlich nicht mehr sein als ein allgemeiner Rahmen, sie soll bloß zeigen, daß der vielerörterte Einfluß des kontinuierlichen Spektrums auf die Dispersion, der erfahrungsgemäß vorhanden zu sein scheint<sup>1)</sup>, von der vorliegenden Theorie genau in der erwarteten Form gefordert wird, und sie sollte den Weg umreißen, auf dem das Problem rechnerisch in Angriff zu nehmen sein wird.

#### § 4. Erörterung des Resonanzfalles

Wir haben bisher stets vorausgesetzt, daß die Frequenz  $\nu$  der auftreffenden Lichtwelle mit keiner der in Betracht

1) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. 76. S. 71. 567. 1925; H. Kollmann u. H. Mark, Die NW. 14. S. 648. 1926.

kommenden Emissionsfrequenzen übereinstimmt. Wir nehmen nun an, es sei etwa

$$(31) \quad h\nu = E_n - E_k > 0,$$

wobei wir im übrigen, der einfacheren Sprechweise wegen, zu den beschränkenden Annahmen von § 2 zurückkehren (einfache, diskrete Eigenwerte, eine einzige freie Schwingung  $u_k$  erregt). Im Gleichungspaar (13) erhält dann der Eigenwertparameter die Werte

$$(32) \quad E_k \pm E_n \mp E_k = \begin{cases} E_n \\ 2E_k - E_n \end{cases}.$$

D. h. für das obere Zeichen liegt ein *Eigenwert*, nämlich  $E_n$ , vor. — Dann sind zwei Fälle möglich. Entweder die mit  $\rho(x)$  multiplizierte rechte Seite dieser Gleichung *steht senkrecht* auf der zugehörigen Eigenfunktion  $u_n(x)$ , d. h. es ist

$$(33) \quad \int A(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx = a'_{kn} = 0$$

oder physikalisch:  $u_k$  und  $u_n$  würden, wenn sie als freie Schwingungen nebeneinander bestehen, entweder zu gar keiner oder zu einer Spontanemission Anlaß geben, die senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes polarisiert ist. In diesem Falle besitzt auch die kritische Gleichung (13) nach wie vor eine Lösung, welche nach wie vor durch (14) gegeben ist, worin das Katastrophenglied verschwindet. Physikalisch bedeutet dies — in der alten Sprechweise — daß ein „verbotener Übergang“ durch Resonanz nicht angeregt werden kann, bzw. daß ein „Übergang“, auch wenn er nicht verboten ist, nicht durch Licht angeregt werden kann, das senkrecht zur Polarisationsrichtung desjenigen Lichtes schwingt, welches beim „spontanen Übergang“ emittiert werden würde.

Oder zweitens, (33) ist *nicht* erfüllt. Dann besitzt die kritische Gleichung *keine* Lösung. Der Ansatz (10), der eine Schwingung annimmt, welche sich nur *wenig* — um Größen von der Ordnung der Lichtamplitude  $F$  — von der ursprünglich bestehenden freien Schwingung unterscheidet, und *unter dieser Annahme* der *allgemeinste* ist, *führt dann also nicht zum Ziel*. Es existiert dann also keine Lösung, welche sich nur um Größen von der Ordnung  $F$  von der ursprünglich bestehenden freien Schwingung unterscheidet, das einfallende

Licht hat also auf den Zustand des Systems *einen ändernden Einfluß, der in keinem Verhältnis zur Größe der Lichtamplitude steht*. Welchen? Auch dies läßt sich noch ohne neue Rechnung beurteilen, indem wir von dem Fall ausgehen, daß die Resonanzbedingung (31) nicht exakt, sondern nur angenähert erfüllt ist. Dann sieht man aus (16), daß  $u_n(x)$  wegen des kleinen Nenners zu ungewöhnlich starken Zwangsschwingungen angeregt wird und daß — was nicht minder wichtig ist, — die Frequenz dieser Zwangsschwingungen sich der natürlichen Eigenfrequenz  $E_n/h$  der Eigenschwingung  $u_n$  nähert. (All das ist zwar sehr *ähnlich*, aber doch in eigenartiger Weise *anders* als bei anderweitig bekannten Resonanzphänomenen, sonst würde ich es nicht so ausführlich besprechen.)

Bei allmählicher Annäherung an die kritische Frequenz wird also die früher nicht erregte Eigenschwingung  $u_n$ , deren Möglichkeit für die Krisis verantwortlich ist, immer stärker angeregt und zugleich immer angenäherter und angenäherter mit der ihr eigentümlichen Eigenfrequenz. Im Unterschied von gewöhnlichen Resonanzphänomenen kommt aber, und zwar noch vor dem Erreichen der kritischen Frequenz, ein Augenblick, wo unsere Lösung den Sachverhalt nicht mehr richtig erfaßt, selbst unter der Annahme, daß unser, offenbar „dämpfungsfreier“ Wellenansatz exakt richtig sei. Denn wir haben ja die Zwangsschwingung  $w$  als klein angesehen gegen die vorhandene freie Schwingung und [in Gleichung (11)] ein quadratisches Glied fortgelassen.

Ich glaube, die vorstehenden Überlegungen lassen bereits mit hinlänglicher Deutlichkeit durchblicken, daß die Theorie im Resonanzfalle wirklich dasjenige Resultat ergeben wird, das sie geben muß, um mit dem Woodschen Resonanzphänomen in Übereinstimmung zu sein: ein Aufschaukeln der zur Krisis Anlaß gebenden Eigenschwingung  $u_n$  zu endlicher, mit der der ursprünglich vorhandenen  $u_n$  vergleichbarer Größe, woraus dann natürlich „Spontanemission“ der Spektrallinie ( $u_n, u_n$ ) folgt. Ich möchte aber an dieser Stelle noch nicht versuchen, die Rechnung für den Resonanzfall wirklich durchzuführen, weil das Ergebnis doch nur von geringem Wert sein würde, solange die *Rückwirkung* der emittierten Strahlung auf das emittierende

System nicht in Rechnung gestellt ist. Eine solche Rückwirkung muß bestehen, nicht nur weil gar kein Grund vorliegt, zwischen der von außen einfallenden Lichtwelle und der vom System selbst emittierten Lichtwelle einen prinzipiellen Unterschied zu machen, sondern auch weil sonst bei einem sich selbst überlassenen System, wenn mehrere Eigenschwingungen gleichzeitig erregt sind, die Spontanemission unbegrenzt fort-dauern würde. Die zu fordernde Rückkoppelung muß be-wirken, daß in diesem Falle, Hand in Hand mit der Licht-emission, die höheren Eigenschwingungen allmählich abklingen und zuletzt die Grundschiwingung allein übrig bleibt, die dem Normalzustand des Systems entspricht. Die Rückkoppelung ist offenbar das genaue Analogon zu der Reaktionskraft der Strahlung  $\left(\frac{2e^2}{3mc^3}\ddot{v}\right)$  beim klassischen Elektron. Diese Analogie beschwichtigt auch die aufsteigende Besorgnis wegen der bis-herigen Nichtberücksichtigung der Rückkoppelung. Der Einfluß des betreffenden (wahrscheinlich nicht mehr linearen) Gliedes in der Wellengleichung wird im allgemeinen gering sein, genau wie beim Elektron die Reaktionskraft der Strahlung im all-gemeinen sehr gering ist gegen die Trägheitskraft und gegen die äußere Feldkraft. Im Resonanzfall jedoch wird — genau wie in der Elektronentheorie — die Koppelung mit der Eigen-lichtwelle von derselben Größenordnung werden wie die mit der einfallenden und wird berücksichtigt werden müssen, wenn man das „Gleichgewicht“ zwischen den verschiedenen Eigen-schwingungen, das sich bei gegebener Bestrahlung einstellt, richtig berechnen will.

Ausdrücklich sei jedoch bemerkt: zur Vermeidung einer Resonanzkatastrophe wäre das Rückkoppelungsglied nicht er-forderlich! Eine solche kann unter gar keinen Umständen eintreten, weil nach dem unten im § 7 bewiesenen Satz von der Persistenz der Normierung das Konfigurationenraumintegral von  $\psi\bar{\psi}$  auch bei Einwirkung beliebiger äußerer Kräfte stets auf denselben Wert normiert bleibt — und zwar ganz auto-matisch, als Folge der Wellengleichungen (4''). Die Amplituden der  $\psi$ -Schwingungen können daher nicht unbegrenzt wachsen, sie haben „durchschnittlich“ immer denselben Wert. Wenn eine Eigenschwingung aufgeschaukelt wird, so muß eine andere dafür abnehmen.

## § 5. Verallgemeinerung für eine beliebige Störung

Liegt eine beliebige Störung vor, wie in Gl. (5) am Anfang von § 2 zunächst vorausgesetzt war, so wird man die Störungsenergie  $r(x, t)$  in eine Fourierreihe oder in ein Fourierintegral nach der Zeit entwickeln. Die Glieder dieser Entwicklung haben dann die Gestalt (6) des Störungspotentials einer Lichtwelle. Man übersieht ohne weiteres, daß man dann einfach nur in der Gl. (11) auf der rechten Seite zwei Reihen (oder eventuell Integrale) von imaginären  $e$ -Potenzen erhält, anstatt bloß zwei Stück. Fällt keine der erregenden Frequenzen mit einer kritischen Frequenz zusammen, so erhält man die Lösung genau auf dem in § 2 angegebenen Weg, und zwar als Fourierreihen (oder eventuell Fourierintegrale) der Zeit. Es hat wohl keinen Zweck, die formalen Entwicklungen hier hinzuschreiben und eine genauere Verfolgung einzelner Probleme liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Mitteilung. Doch muß ein wichtiger Umstand, der schon im § 3 gestreift wurde, erwähnt werden.

Unter den kritischen Frequenzen der Gleichung (13) figuriert im allgemeinen auch die Frequenz  $\nu = E_k - E_k = 0$ . Denn auch für sie tritt als Eigenwertparameter auf der linken Seite ein Eigenwert auf, nämlich  $E_k$ . Kommt also in der Fourierentwicklung der Störungsfunktion  $r(x, t)$  die Frequenz 0, d. h. ein von der Zeit unabhängiges Glied vor, so kommt man nicht genau auf dem früheren Weg zum Ziel. Man erkennt aber leicht, wie er abzuändern ist, denn der Fall einer zeitlich konstanten Störung ist uns ja von früher her bekannt (vgl. dritte Mitteilung). Man hat dann eine kleine Verlagerung und eventuell Aufspaltung des Eigenwertes oder der Eigenwerte der erregten freien Schwingungen mit in Betracht zu ziehen, d. h. man hat im Exponenten der  $e$ -Potenz des ersten Gliedes rechter Hand der Gl. (10) statt  $E_k$  zu schreiben:  $E_k$  plus einer kleinen Konstante, der Eigenwertstörung. Diese Eigenwertstörung wird, genau wie in der dritten Mitteilung § 1 und § 2 beschrieben, aus der Forderung bestimmt, daß die rechte Seite der kritischen Fourierkomponente der hiesigen Gl. (13) auf  $u_k$  (oder eventuell: auf allen zu  $E_k$  gehörigen Eigenfunktionen) senkrecht stehen soll.

Die Zahl der speziellen Probleme, welche unter die Fragestellung des vorliegenden Paragraphen fallen, ist außerordentlich

groß. Durch Superposition der Störung durch ein konstantes elektrisches oder magnetisches Feld und durch eine Lichtwelle kommt man zur magnetischen und elektrischen Doppelbrechung und zur magnetischen Rotationspolarisation. Auch die Resonanzstrahlung im Magnetfeld gehört hierher, doch muß zu dem Zweck erst der im § 4 erörterte Resonanzfall einer exakten Lösung zugeführt werden. Ferner wird man die Wirkung eines am Atom vorüberfliegenden  $\alpha$ -Partikels oder Elektrons in der angegebenen Weise behandeln können<sup>1)</sup>, wenn die Begegnung nicht zu eng ist, um die Störung jedes der beiden Systeme aus der ungestörten Bewegung des anderen berechnen zu können. Alle diese Fragen sind eine bloße Sache der Ausrechnung, sobald die Eigenwerte und Eigenfunktionen der ungestörten Systeme bekannt sind. Es ist darum sehr zu hoffen, das es gelinge, diese Funktionen wenigstens näherungsweise auch für höhere Atome zu bestimmen, in Analogie zur näherungsweise Bestimmung der Bohrschen Elektronenbahnen, welche zu den verschiedenen Termtypen gehören.

#### § 6. Relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen

Im Anschluß an die zuletzt erwähnten physikalischen Probleme, bei denen das in dieser Mitteilungsreihe bisher gänzlich beiseite gelassene *Magnetfeld* eine wichtige Rolle spielt, möchte ich nun doch die vermutliche relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen (4'') hier ganz kurz mitteilen, wenn ich es auch vorerst nur für das Einelektronenproblem und nur mit der allergrößten Reserve tun kann. Letzteres aus zwei Gründen. Erstens beruht die Verallgemeinerung vorläufig auf rein formaler Analogie. Zweitens führt sie, wie schon in der *ersten* Mitteilung<sup>1)</sup> erwähnt wurde, im Falle des Keplerproblems zwar formal auf die Sommerfeldsche Feinstrukturformel und zwar mit „halbzahligem“ Azimutal-

1) Einen sehr interessanten und erfolgreichen Versuch, die Wirkung vorbeifliegender geladener Teilchen durch Fourierzerlegung ihres Feldes mit der Wirkung von Lichtwellen zu vergleichen, findet man bei E. Fermi, *Ztschr. f. Phys.* 29. S. 315. 1924.

1) *Ann. d. Phys.*, 79. S. 372. 1926.



und Radialquant, was heute allgemein als korrekt angesehen wird; allein es fehlt noch die zur Herstellung numerisch richtiger Aufspaltungsbilder der Wasserstofflinien notwendige *Ergänzung*, die im Bohrschen Bilde durch den Goudsmit-Uhlenbeck'schen Elektronendrall geliefert wird.

Die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung für das Lorentzsche Elektron läßt sich leicht in folgende Gestalt setzen

$$(34) \left\{ \begin{aligned} & \left( \frac{1}{c} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{e}{c} V \right)^2 - \left( \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_x \right)^2 - \left( \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_y \right)^2 \\ & - \left( \frac{\partial W}{\partial z} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_z \right)^2 - m^2 c^2 = 0 . \end{aligned} \right.$$

Hier sind  $e$ ,  $m$ ,  $c$  Ladung, Masse des Elektrons und Lichtgeschwindigkeit;  $V$ ,  $\mathfrak{A}$  sind die elektromagnetischen Potentiale des äußeren elektromagnetischen Feldes am Elektronenort.  $W$  ist die Wirkungsfunktion.

Aus der klassischen (relativistischen) Gleichung (34) suche ich nun die *Wellengleichung* für das Elektron abzuleiten durch folgendes *rein formale* Verfahren, welches, wie man leicht überlegt, auf die Gleichungen (4'') führen würde, wenn es auf die Hamiltonsche Gleichung eines in beliebigem Kraftfeld bewegten Massenpunktes der gewöhnlichen (nichtrelativistischen) Mechanik angewendet wird. — Ich ersetze in (34) *nach* dem Ausquadrieren die *Größen*

$$(35) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial W}{\partial t}, \quad \frac{\partial W}{\partial x}, \quad \frac{\partial W}{\partial y}, \quad \frac{\partial W}{\partial z}, \\ & \text{bzw. durch die Operatoren} \\ & \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} . \end{aligned} \right.$$

Den so erhaltenen linearen Doppeloperator, ausgeübt an einer Wellenfunktion  $\psi$  setze ich gleich Null:

$$(36) \left\{ \begin{aligned} & \Delta \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \mp \frac{4\pi i e}{hc} \left( \frac{V}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathfrak{A} \text{ grad } \psi \right) \\ & + \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \left( V^2 - \mathfrak{A}^2 - \frac{m^2 c^4}{e^2} \right) \psi = 0 . \end{aligned} \right.$$

(Die Zeichen  $\Delta$  und grad haben hier die elementare dreidimensionaleuklidische Bedeutung.) Das Gleichungspaar (36) wäre die vermutete relativistisch-magnetische Verallgemeinerung

von (4") für den Fall eines einzigen Elektrons und zwar wäre es ebenfalls in dem Sinne zu verstehen, daß die komplexe Wellenfunktion entweder der einen oder der anderen Gleichung zu genügen hat.

Für das Wasserstoffatom läßt sich aus (36) die Sommerfeldsche Feinstrukturformel genau nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode gewinnen und ebenso läßt sich (unter Vernachlässigung des Gliedes mit  $\mathfrak{A}^2$ ) der normale Zeemaneffekt ableiten, sowie auch die wohlbekannten Auswahl- und Polarisationsregeln nebst Intensitätsformeln; sie folgen aus den am Ende der dritten Mitteilung angeführten Integralrelationen zwischen den Kugelfunktionen.

Aus den im ersten Absatz dieses Paragraphen genannten Gründen verzichte ich vorläufig auf die ausführliche Wiedergabe dieser Rechnungen und beziehe mich auch im folgenden Schlußparagraphen auf die „klassische“ und nicht auf die noch unvollkommene relativistisch-magnetische Fassung der Theorie.

#### § 7. Über die physikalische Bedeutung des Feldskalars

Im § 2 wurde die früher für das *Einelektronenproblem* verwendete heuristische Hypothese über die elektrodynamische Bedeutung des Feldskalars  $\psi$  kurzerhand auf ein beliebiges System geladener Massenpunkte verallgemeinert und eine eingehendere Besprechung dieses Vorgehens in Aussicht gestellt. Wir hatten dort die Dichte der Elektrizität in einem beliebigen Raumpunkt folgendermaßen berechnet: man greift *einen* Massenpunkt heraus, hält das Koordinatentripel, welches nach der gewöhnlichen Mechanik *seine* Lage beschreibt, fest, integriert  $\psi \bar{\psi}$  über alle übrigen Systemkoordinaten und multipliziert das Ergebnis mit einer gewissen Konstante, der „Ladung“ des herausgegriffenen Massenpunktes; in der nämlichen Weise verfährt man mit jedem Massenpunkt (Koordinatentripel), wobei dem jeweils herausgegriffenen Massenpunkt jedes Mal dieselbe Lage erteilt wird, nämlich die Lage desjenigen *Raumpunktes*, in welchem man die Elektrizitätsdichte kennen zu lernen wünscht. Letztere ist gleich der algebraischen Summe der Teilresultate.

Diese Vorschrift ist nun gleichbedeutend mit der folgenden Auffassung, welche die eigentliche Bedeutung von  $\psi$  besser

hervortreten läßt.  $\psi \bar{\psi}$  ist eine Art Gewichtsfunktion im Konfigurationenraum des Systems. Die wellenmechanische Konfiguration des Systems ist eine *Superposition* vieler, streng genommen *aller*, kinematisch möglichen punktmechanischen Konfigurationen. Dabei steuert jede punktmechanische Konfiguration mit einem gewissen *Gewicht* zur wahren wellenmechanischen Konfiguration bei, welches Gewicht eben durch  $\psi \bar{\psi}$  gegeben ist. Wenn man Paradoxien liebt, kann man sagen, das System befindet sich gleichsam in allen kinematisch denkbaren Lagen gleichzeitig, aber nicht in allen „gleich stark“. Bei makroskopischen Bewegungen zieht sich die Gewichtsfunktion praktisch auf ein kleines Gebiet von praktisch nicht unterscheidbaren Lagen zusammen, dessen Schwerpunkt im Konfigurationenraum makroskopisch wahrnehmbare Strecken zurücklegt. Bei mikroskopischen Bewegungsproblemen interessiert jedenfalls *auch*, und für gewisse Fragen sogar *in erster Linie*, die wechselnde *Verteilung* über das Gebiet.

Diese Umdeutung mag im ersten Augenblick choquieren, nachdem wir bisher oft in so anschaulich konkreter Form von den „ $\psi$ -Schwingungen“ als von etwas ganz Realem gesprochen haben. Etwas greifbar Reales liegt ihnen ja aber auch nach der jetzigen Auffassung zugrunde, nämlich die höchst realen, elektrodynamisch wirksamen Fluktuationen der elektrischen Raumdichte. Die  $\psi$ -Funktion soll nicht mehr und nicht weniger sein bzw. leisten, als daß sie gestattet, die Gesamtheit dieser Fluktuationen durch eine einzige partielle Differentialgleichung mathematisch zu beherrschen und zu übersehen. Daß die  $\psi$ -Funktion selbst im allgemeinen nicht direkt dreidimensional räumlich interpretiert werden kann und darf, so sehr das Ein-elektronenproblem dazu verleitet, weil sie eben im allgemeinen eine Funktion im Konfigurationenraum, nicht im wirklichen Raum ist, ist zu wiederholten Malen hervorgehoben worden.<sup>1)</sup>

Von einer Gewichtsfunktion im oben dargelegten Sinne wird man wünschen, daß ihr Integral über den ganzen Konfigurationenraum beständig auf ein und denselben unveränderlichen Wert, am liebsten auf Eins, normiert bleibe. In der Tat überzeugt man sich leicht, daß dies notwendig ist, damit

1) Ann. d. Phys. 79. S. 526. 754. 1926.

nach den obigen Definitionen die Gesamtladung des Systems konstant bleibe. Und zwar ist diese Forderung selbstverständlich auch für nichtkonservative Systeme zu stellen. Denn es darf natürlich die Ladung eines Systems sich nicht ändern, wenn z. B. eine Lichtwelle einfällt, eine Zeitlang andauert, dann wieder aufhört. (NB.: Das gilt auch für Ionisationsprozesse. Ein abgetrenntes Teilchen ist zunächst weiter mit zum System zu rechnen, bis die Abtrennung auch *logisch* — durch Aufspaltung des Konfigurationenraums — vollzogen wird.)

Es fragt sich nun, ob diese zu fordernde *Persistenz der Normierung* durch die Änderungsgleichungen (4'') von S. 112, denen  $\psi$  unterworfen ist, auch wirklich garantiert wird. Wäre es nicht der Fall, so wäre das für unsere ganze Auffassung ziemlich katastrophal. Glücklicherweise ist es der Fall. Bilden wir

$$(37) \quad \frac{d}{dt} \int \psi \bar{\psi} \rho \, dx = \int \left( \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \rho \, dx .$$

Nun genügt  $\psi$  der einen von den beiden Gleichungen (4''),  $\bar{\psi}$  also der anderen. Daher wird vorstehendes Integral, von einer multiplikativen Konstante abgesehen:

$$(38) \quad \int (\psi \Delta \bar{\psi} - \bar{\psi} \Delta \psi) \rho \, dx = 2i \int (J \Delta R - R \Delta J) \rho \, dx ,$$

wobei für den Augenblick

$$\psi = R + iJ$$

gesetzt ist. Das Integral (38) verschwindet nach dem Green'schen Satz identisch; die einzige Bedingung, welcher die Funktionen  $R$  und  $J$  dafür zu genügen haben — hinreichend stark im Unendlichen zu verschwinden — bedeutet physikalisch nichts anderes, als daß das betrachtete System praktisch auf einen *endlichen* Bereich beschränkt sei.

Man kann das Vorstehende noch etwas anders wenden, indem man nicht gleich über den ganzen Konfigurationenraum integriert, sondern bloß den zeitlichen Differentialquotienten der Gewichtsfunktion durch die Green'sche Umformung in eine Divergenz verwandelt. Man erhält dadurch Einblick in die Strömungsverhältnisse, zunächst der Gewichtsfunktion und durch sie: der Elektrizität. Die beiden Gleichungen

$$(4'') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{h}{4\pi i} \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right) \psi \\ \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\frac{h}{4\pi i} \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right) \bar{\psi} \end{array} \right.$$

multipliziere man mit  $\rho \bar{\psi}$  bzw.  $\rho \psi$  und addiere sie:

$$(39) \quad \frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi \bar{\psi}) = \frac{h}{4\pi i} \rho \cdot (\bar{\psi} \Delta \psi - \psi \Delta \bar{\psi}) .$$

Um die Umformung der rechten Seite in extenso durchzuführen, muß man sich an die explizite Gestalt unseres mehrdimensionalen nichteuklidischen Laplaceschen Operators erinnern<sup>1)</sup>:

$$(40) \quad \rho \Delta = \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left[ \rho T_{p_k} \left( q_i, \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right) \right] .$$

Man findet dann leicht durch eine kleine Umformung:

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi \bar{\psi}) = \frac{h}{4\pi i} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left[ \rho \bar{\psi} T_{p_k} \left( q_i, \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right) - \right. \\ \left. - \rho \psi T_{p_k} \left( q_i, \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_i} \right) \right] . \end{array} \right.$$

Die rechte Seite erscheint als Divergenz eines mehrdimensionalen reellen Vektors, welcher offenbar als die *Stromdichte der Gewichtsfunktion* im Konfigurationenraum zu interpretieren ist. Gl. (41) ist die *Kontinuitätsgleichung* der Gewichtsfunktion.

Aus ihr kann man die *Kontinuitätsgleichung der Elektrizität* gewinnen, und zwar gilt eine solche einzeln für die „von jedem einzelnen Massenpunkt herrührende“ Ladungsdichte. Fassen wir etwa den  $\alpha$ -ten Massenpunkt ins Auge, seine „Ladung“ sei  $e_\alpha$ , seine Masse  $m_\alpha$ , sein Koordinatenraum sei einfachheitshalber durch kartesische Koordinaten beschrieben,  $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ . Wir bezeichnen das Produkt der Differentiale der übrigen Koordinaten abkürzend mit  $dx'$ . Über sie integriere man die

1) Ann. d. Phys. 79. S. 748. 1926, Gleichung (31). Die dort mit  $A_p$  bezeichnete Größe ist unsere „Dichtefunktion“  $\rho(x)$  (z. B.  $r^2 \sin \vartheta$  für ein Polarkoordinatentripel).  $T$  ist die kinetische Energie als Funktion der Lagekoordinaten und *Impulse*, der Index bei  $T$  meint die Ableitung nach einer Impulsordinate. — In Gleichung (31) und (32) a. a. O. wurde leider versehentlich der Index  $k$  zweimal verwendet, einmal als Summationsindex, dann aber auch als repräsentativer Index im Argument der Funktionen.

Gl. (41), bei festem  $x_a, y_a, z_a$ . Bei dieser Integration fallen rechter Hand alle Glieder fort bis auf drei, und man erhält:

$$(42) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ e_a \int \psi \bar{\psi} dx' \right] &= \frac{h e_a}{4\pi i m_a} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_a} \left[ \int \left( \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x_a} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_a} \right) dx' \right] + \right. \\ &+ \frac{\partial}{\partial y_a} \left[ \int \left( \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial y_a} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial y_a} \right) dx' \right] + \cdot \left. \right\} \\ &= \frac{h e_a}{4\pi i m_a} \operatorname{div}_a \left[ \int \left( \bar{\psi} \operatorname{grad}_a \psi - \psi \operatorname{grad}_a \bar{\psi} \right) dx' \right]. \end{aligned} \right.$$

In dieser Gleichung haben  $\operatorname{div}$  und  $\operatorname{grad}$  die gewöhnliche dreidimensional-euklidische Bedeutung und es sind  $x_a, y_a, z_a$  als kartesische Koordinaten des wirklichen Raumes aufzufassen. Die Gleichung ist die Kontinuitätsgleichung *der Ladungsdichte* die „vom  $\alpha$ -ten Massenpunkt herrührt“. Bildet man die übrigen analog und addiert alle, so erhält man die pauschale Kontinuitätsgleichung. Es ist natürlich zu betonen, daß, wie stets in solchen Fällen, die Auffassung der Integrale rechter Hand als *Komponenten der Stromdichte* nicht absolut zwangläufig ist, weil ein divergenzfreier Vektor hinzutreten könnte.

Um ein Beispiel zu geben, erhält man für das konservative *Einelektronenproblem*, wenn  $\psi$  durch

$$(43) \quad \psi = \sum_k c_k u_k e^{2\pi i \nu_k t + i \vartheta_k} \quad (c_k, \vartheta_k \text{ reelle Konstante})$$

gegeben ist als *Stromdichte*  $J$

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \frac{h e_1}{2\pi m_1} \sum_{(k,l)} c_k c_l (u_l \operatorname{grad} u_k - u_k \operatorname{grad} u_l) \\ &\cdot \sin [2\pi (\nu_k - \nu_l)t + \vartheta_k - \vartheta_l]. \end{aligned} \right.$$

Man sieht, und das gilt allgemein für konservative Systeme — daß, wenn nur eine einzige Eigenschwingung erregt ist, die Stromkomponenten verschwinden und die Verteilung der Elektrizität zeitlich konstant wird; welch letzteres man ja auch unmittelbar übersieht, da  $\psi \bar{\psi}$  zeitlich konstant wird. Das trifft auch dann noch zu, wenn zwar mehrere Eigenschwingungen erregt sind, aber alle zum selben Eigenwert gehören. Dagegen braucht die Stromdichte dann nicht mehr zu verschwinden, sondern es kann und wird im allgemeinen eine *stationäre* Stromverteilung vorliegen. Da im ungestörten Normalzustand das eine oder das andere jedenfalls zutrifft, kann man in gewissem Sinne von einer *Rückkehr zu elektrostatischen und magneto-*

statischen Atommodellen sprechen. Damit findet die Strahlungslosigkeit des Normalzustandes allerdings eine verblüffend einfache Lösung.

Ich hoffe und glaube, daß die vorstehenden Ansätze sich zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Atome und Moleküle und weiterhin auch zur Erklärung der Elektrizitätsströmung in festen Körpern als nützlich erweisen werden.

Eine gewisse Härte liegt ohne Zweifel zurzeit noch in der Verwendung einer *komplexen* Wellenfunktion. Würde sie *grundsätzlich* unvermeidlich und nicht eine bloße Rechen-erleichterung sein, so würde das heißen, daß *grundsätzlich zwei* Wellenfunktionen existieren, die erst *zusammen* Aufschluß über den Zustand des Systems geben. Diese etwas unsympathische Folgerung läßt, wie ich glaube, die sehr viel sympathischere Deutung zu, daß der Zustand des Systems durch eine reelle Funktion und ihre Ableitung nach der Zeit gegeben ist. Daß wir hierüber noch keinen genaueren Aufschluß geben können, hängt damit zusammen, daß wir in dem Gleichungspaar (4'') nur das — für die Rechnung allerdings außerordentlich bequeme — *Surrogat* einer reellen Wellengleichung von wahrscheinlich der vierten Ordnung vor uns haben, deren Aufstellung mir jedoch im nichtkonservativen Fall nicht gelingen wollte.

Zürich, Physikalischen Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Juni 1926)

## 2. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen; von A. Rubinowicz

(Antwort auf die Erwiderung von F. Kottler)

Zu den *mathematischen* Entwicklungen, die Hr. Kottler in einer Arbeit (A)<sup>1)</sup> über die Kirchhoffsche Theorie der Beugung bringt, habe ich in einer Note (III) einige Bemerkungen gemacht. Hrn. K.s darauf bezügliche Erwiderung (C) zwingt mich nun zu einer Antwort. Darin will ich mich mit seinen physikalischen Anschauungen und mathematischen Entwicklungen von A, B und C nur insoweit auseinandersetzen, als es eben erforderlich ist, um die von Hrn. K. in C gegen meine Note III angeführten Argumente zu widerlegen. Die Ausführungen des Hrn. K. sollen dabei möglichst in der gleichen Reihenfolge wie er sie vorbringt, besprochen werden.

ad 1. *Die Kirchhoffsche Lösung und das Sprungwertproblem.* Hr. K. behauptet hier, es wäre die Tatsache, daß die Kirchhoffsche Lösung *am schwarzen Schirme* einen Sprung um das direkt einfallende Licht erleidet, „schon Henri Poincaré in seiner *Théorie mathématique de la lumière* (1889) bekannt“ gewesen.

Demgegenüber ist festzustellen: Dieser Tatbestand wird von Poincaré nicht erwähnt. Poincaré erstreckt ferner das Kirchhoffsche Integral über die Beugungsöffnung, d. h. über irgendeine den beugenden Rand überspannende Fläche. *Diese Funktion* (in I mit  $u_{\text{Kirch.}}$  bezeichnet) *hat an dem Kirchhoffschen Schirme keinen Sprung* (vgl. I, Fig. 3b). Hier verhält sie sich vollkommen regulär. Der Sprung dieser Funktion  $u_{\text{Kirch.}}$  liegt vielmehr in der den beugenden Rand überspannen-

1) Die Arbeiten von F. Kottler über die Kirchhoffsche Theorie der Beugung (Ann. d. Phys. 70. S. 405. 1923; 71. S. 457. 1923; 76. S. 634. 1924) sollen im folgenden mit A, B bzw. C, die Arbeiten des Verfassers über den gleichen Gegenstand (Ann. d. Phys. 53. S. 257. 1917; 73. S. 339. 1924; 74. S. 459. 1924) mit I, II bzw. III bezeichnet werden. Die Abhandlung von A. Sommerfeld in der Zeitschr. f. Math. u. Phys. 46. S. 11. 1901 wird im folgenden unter S, die von W. Voigt in den Gött. Nachr., math. phys. Kl. 1899, S. 1 unter V angeführt.



den Fläche, über die Poincaré das Kirchhoffsche Integral erstreckt. Schließlich stellt  $u_{\text{Kirch.}}$  die Lichtverteilung nur an der von der Lichtquelle abgewandten Seite des Schirmes und nicht auch an seiner beleuchteten Seite richtig dar (vgl. das oben angeführte Buch von Poincaré, § 85, letzter Absatz). Zur Feststellung der Sprunges am Schirme ist es jedoch unerlässlich, eine Funktion zu verwenden, die die Lichtverteilung zu beiden Seiten des Schirmes richtig wiedergibt.

Um zur Tatsache zu gelangen, daß die im ganzen Raume die Lichtverteilung richtig darstellende Funktion (die in I mit  $u_{\text{phys.}}$  bezeichnet wird) am Kirchhoffschen Schirme einen Sprung erleidet, muß man daher entweder  $u_{\text{Kirch.}}$  durch die den beugenden Rand überspannende Fläche hindurch auf die der Lichtquelle zugewandte Seite des Schirmes gemäß der Differentialgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$  fortsetzen (wie dies in I, S. 264 geschehen ist); oder aber man muß für die Lichtverteilung eine schon Kirchhoff bekannte Integraldarstellung wählen<sup>1)</sup>, die im ganzen physikalischen Raume gilt (I, Nachschrift bei der Korrektur S. 278), welchen Weg auch Hr. K. gegangen ist (A, S. 407 und 410).

Keiner dieser beiden Wege wird von Poincaré angedeutet (vgl. hierzu Poincaré, a. a. O., insbesondere § 85, letzter Absatz); Hr. K. irrt also, wenn er in dieser Hinsicht Poincaré die Priorität zuspricht. Ich muß daher meine Behauptung, daß „soweit ich die Literatur kenne, auf Grund bekannter Sätze aus der Theorie der Differentialgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$  zuerst in meiner Arbeit I“ (vgl. III) auf das Vorhandensein des Sprunges an dem Kirchhoffschen Schirme „ausdrücklich hingewiesen“ wurde, voll und ganz aufrechterhalten.

Im übrigen muß ich feststellen, daß Hr. K.s Darstellung des in Rede stehenden Tatbestandes in A keineswegs den Eindruck macht, als ob er hier eine alte, schon Poincaré oder sonst jemandem bekannte Tatsache anführen würde. Die Kapitelüberschrift in A, S. 410 „Eine neue mathematische Interpretation der Kirchhoffschen Lösung: ‚Sprungwerte‘ anstatt ‚Randwerte‘“<sup>2)</sup>, ferner die Stelle an der Poincaré von Hr. K. in diesem Kapitel zitiert wird, (A, S. 411), sowie

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über math. Optik, Leipzig 1891.

2) „neue“ bei Hr. K. nicht kursiv gedruckt.

insbesondere die Sätze, auf die Hr. K. bei Poincaré<sup>1)</sup> verweist, lassen vielmehr keinen Zweifel darüber aufkommen, daß Hr. K. in A das Vorhandensein der Sprungwerte am Kirchhoffschen Schirme als einen neuen, aus den Poincaréschen Sätzen von ihm gefolgerten Tatbestand hinstellen will.

Der Eindruck, den die angeführte Stelle hinterläßt, wird auch nicht im mindesten durch die Bemerkung des Hrn. K. in seiner letzten Note C, S. 649 gemildert, daß er „berechtigt war, von einer neuen mathematischen Interpretation der Kirchhoffschen Lösung zu sprechen“, „weil es einen Unterschied ausmacht, ob man die Existenz des Sprunges als einen Nebenumstand bei einer angenäherten Lösung eines Randwertproblems ansieht, oder als Grundlage einer strengen Lösung eines neuen Beugungsproblems“. Er übersieht nämlich dabei die allein ausschlaggebende Tatsache, daß es bei einer rein mathematischen Untersuchung einer Funktion nur auf die Feststellung ihrer mathematischen Eigenschaften und nicht darauf ankommt, ob diese Funktion außerdem noch als angenäherte Lösung eines Randwertproblems angesehen wird oder nicht. Die mathematischen Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung sind aber, soweit es sich um die Wellengleichung handelt, schon in meiner Arbeit I vollständig klargestellt. Auch ist die Existenz des Sprunges am Schirme bei mir kein „Nebenumstand“, da diese Eigenschaft der Kirchhoffschen Lösung eine wesentliche Voraussetzung des Eindeutigkeitsbeweises darstellt.

Daß sich meine Bemerkungen in III lediglich auf die mathematischen Betrachtungen des Hrn. K. beziehen, dürfte wohl niemand mißverstehen. Dennoch erachtet es aber Hr. K. als notwendig, den Nachweis zu führen, daß die Priorität bezüglich seiner physikalischen Auffassung des schwarzen Schirmes, der seiner Ansicht nach „durch ein Sprungwertproblem und nur durch ein solches zu erfassen ist“, (C, S. 646) einzig und allein nur ihm zukommt. Dieser Nachweis ist jedoch gänzlich überflüssig, da ich es nie beabsichtigt habe,

1) An der von Hrn. K. in A angeführten Stelle (§§ 79 und 80 des oben zitierten Buches von Poincaré) wird der schwarze Schirm überhaupt nicht erwähnt. Diese beiden Paragraphen enthalten lediglich eine Ableitung der bekannten Sätze über das Verhalten einer Lösung der Wellengleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$  an einer Fläche, die mit einer einfachen und einer Doppelschicht von Erregungspunkten belegt ist.

Hrn. K.s vollständig unhaltbare physikalische Auffassung des schwarzen Schirmes zu der meinen zu machen. Kein Physiker wird wohl im Ernste *im allgemeinen Falle* einen schwarzen Schirm exakt so definieren, daß er für das direkt einfallende Licht vollständig undurchsichtig, für die Beugungswelle aber vollständig durchsichtig ist (vgl. A, S. 441 u. B, S. 478). Ein solcher Schirm der sich gegenüber dem direkt einfallenden Lichte anders verhält als gegenüber dem von der beugenden Kante kommenden, läßt sich in Wirklichkeit auch nicht annähernd realisieren und ist auch theoretisch als exakter Grenz-begriff, wie etwa der vollkommen blanke Schirm, weder vom Standpunkte der Maxwellschen noch sonst irgendeiner anderen Lichttheorie zu erfassen. Eine solche Definition des schwarzen Schirmes widerspricht auch im allgemeinen Falle der Forderung, die zweifellos an jeden schwarzen Schirm zu stellen ist, daß der Energiefluß in jedem Punkte des schwarzen Schirmes, wenigstens im Mittel der Zeit, stets nach dem Inneren des Schirmes gerichtet sei (vgl. V und S). Ist nämlich der beugende Schirmrand vorgegeben, der Verlauf des zugehörigen Kirchhoffschen Schirmes aber keinen besonderen Einschränkungen unterworfen, so wird man im allgemeinen an der Schattenseite des Schirmes solche Punkte angeben können, in denen die Beugungswelle aus dem Schirme heraustritt, während sonst an dieser Stelle keine weitere Lichtbewegung vorhanden ist. In solchen Punkten des Schirmes wird aber der Energiefluß eine Richtung aus dem Schirme heraus besitzen. Wir sehen also: Für Schirme von beliebiger Gestalt wird durch die Forderung, daß hier ein durch das einfallende Licht vorgegebener Sprung vorhanden ist, noch keinesfalls die „Schwärze“ des Schirmes gesichert. Darüber hat auch noch die Gestalt des Schirmes zu entscheiden. Da also im allgemeinen Falle der Kirchhoffsche Schirm keineswegs überall schwarz ist, muß man es vom physikalischen Standpunkte auf das Entschiedenste ablehnen, ihn ganz allgemein zur ausschließlichen Grundlage einer exakten Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen zu wählen.

Der von Hr. K. vertretenen Auffassung der Kirchhoffschen Lösung muß man vielmehr den bisherigen Voigt-Sommerfeldschen Standpunkt entgegenstellen. Als die wesentlichsten Merkmale eines schwarzen Schirmes sind nach Sommerfeld anzusehen: „die Vernichtung der auffallenden Energie,

das Fehlen jeder Reflexion an der Oberfläche und die ungestörte oder nur wenig gestörte Ausbreitung des Lichtes in der Umgebung des schwarzen Schirmes“ (S, S. 14). Ferner ist nach Voigt und Sommerfeld zu verlangen, daß der Poyntingsche Vektor der Energieströmung an der Oberfläche eines schwarzen Schirmes, wenigstens im Mittel der Zeit, nach dem Inneren des Schirmes gerichtet sei. Physikalisch ist der schwarze Schirm durch diese Forderungen noch in keiner Weise eindeutig bestimmt und bei einem seiner Natur nach physikalisch nicht eindeutig bestimmten Probleme kann man auch keine eindeutige mathematische Lösung verlangen (S, S. 14), wie Hr. K. es tut. Die Kirchhoffsche Lösung ist daher als ein physikalisch keineswegs irgendwie besonders ausgezeichnete Spezialfall innerhalb der Mannigfaltigkeit der in entsprechendem Riemannschen Räumen verzweigten Voigt-Sommerfeldschen Lösungen anzusehen (I, S. 268). Insbesondere hat die Kirchhoffsche Lösung mit allen anderen Voigt-Sommerfeldschen Lösungen die eben erwähnte Eigenschaft gemeinsam, daß über die Tatsache, ob bei einer vorgegebenen Funktion ein Schirm als schwarz zu betrachten ist oder nicht, abgesehen von der beugenden Kante auch der weitere Verlauf des Schirmes zu entscheiden hat. Der Umstand, daß die Kirchhoffsche Lösung, bei einer gemäß der Wellengleichung erfolgenden Fortsetzung, in den nichtphysikalischen Blättern des Riemannschen Raumes Lichtquellen besitzt, widerspricht zwar dem Wortlaut der dies ausschließenden Voigtschen Forderung<sup>1)</sup>, nicht aber dem ganzen Gedankenkreise der Voigt-Sommerfeldschen Anschauungen. Diese Voigtsche Forderung hat nämlich nur die Bedeutung, daß in einem Falle, wo sie nicht erfüllt ist, im allgemeinen der schwarze Schirm nicht die oben angeführten Eigenschaften aufweisen wird. Da jedoch offenbar nur die früher angegebenen Bedingungen, die sich auf den schwarzen Schirm selbst und auf den physikalischen Raum beziehen, eine physikalische Bedeutung besitzen, wird man, meines Erachtens, dem Geiste der Voigt-Sommerfeldschen

1) Mit den Forderungen von Sommerfeld (S, S. 14) ist der hier eingenommene Standpunkt jedoch im besten Einklange. Sommerfeld erklärt es ja sogar für zulässig, daß die Fortsetzung der Funktion aus dem physikalischen Blatte in die nichtphysikalischen Blätter gemäß anderen als den Maxwellischen Gleichungen erfolgen kann, wenn nur dadurch keine Reflexionen in das physikalische Blatt bedingt werden.

Forderungen auch in dem Falle gerecht, wo sich zwar in den nichtphysikalischen Blättern Lichtquellen befinden, sobald nur ihre Lagen, Amplituden und Phasen so abgeglichen sind, daß dadurch die übrigen Voigt-Sommerfeldschen Forderungen nicht verletzt werden. Daß in den Fällen, wo Lichtquellen in den nichtphysikalischen Blättern des Riemannschen Raumes auftreten, die Analogie zwischen dem schwarzen Schirme und der Wienschen Realisierung des in der Theorie der Wärmestrahlung auftretenden schwarzen Körpers verloren geht, hat offenbar nur die Bedeutung, daß man nicht ausnahmslos alle schwarzen Schirme der Optik mit dem Wienschen schwarzen Körper in Parallele setzen darf. Bei materiellen Schirmen ist dies eigentlich ganz selbstverständlich.

Schließlich möchte ich noch betonen: Wenn uns auch die Feststellung der mathematischen Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung am beugenden Schirme zeigt, daß der Kirchhoffsche Schirm nicht in allen Fällen schwarz ist, so wird dadurch die Bedeutung der Kirchhoffschen Beugungstheorie keineswegs gemindert. In allen Fällen, wo der Verlauf der Schirme und der beugenden Kante gewissen Einschränkungen unterworfen wird, kann man den Kirchhoffschen Schirm als schwarz ansehen.<sup>1)</sup> Aber auch in allen übrigen Fällen ist uns die Kirchhoffsche Lösung unerläßlich als eine Näherung, die die optischen Erscheinungen in der Nähe der Schattengrenze auch bei Schirmen aus beliebigem Material ganz gut wiedergibt.

Damit wäre mein Standpunkt auch gegenüber den von Hrn. K. unter a) bis d) vorgebrachten Bemerkungen im allgemeinen präzisiert. Im einzelnen habe ich nur noch nachstehendes vorzubringen:

ad a) Hr. K. tadelt hier, daß ich in I, § 4 untersucht habe, „inwieweit das Kirchhoffsche Verfahren die Beugung an einem vollkommen blanken Schirme approximieren kann“ und behauptet, daß eine Lösung des Sprungwertproblems „auch nicht annähernd für ein Randwertproblem herangezogen werden“ darf. „Die praktische Gültigkeit der Kirchhoffschen

1) In diesem Sinne ist auch die Feststellung in I, S. 267 zu verstehen, daß der Kirchhoffsche Schirm schwarz sei. Vgl. die weiter unten auf S. 267 und auf S. 268 folgenden Bemerkungen über die Stellung der Kirchhoffschen Lösung in der Mannigfaltigkeit der Voigt-Sommerfeldschen Funktionen.

Lösung bei allen Schirmen und kleinen Beugungswinkeln“ kann dabei, nach Ansicht des Hrn. K., nichts beweisen. Dieser Standpunkt ist vollständig ungerechtfertigt. Prinzipiell ist absolut kein Hindernis vorhanden, die Lösung einer Randwertaufgabe in gewissen Gebieten durch Lösungen des Sprungwertproblems angenähert darzustellen. Und gerade eben die Tatsache, daß die in Frage stehende, in I, § 4 angeführte Sommerfeldsche Näherung (für ebene blanke Schirme mit beliebigen Beugungsöffnungen), von der von vornherein feststeht, daß sie die Randbedingungen an der Schattenseite der Schirme erfüllt, in der Nähe der Schattengrenze die Beugungserscheinungen befriedigend wiedergibt, drängt geradezu die Frage auf, inwieweit sie im ganzen Raume die Beugung an einem blanken Schirme approximieren kann. Übrigens erachtet es auch Hr. K. für notwendig, in A, S. 425 nachzuweisen, daß die Kirchhoffsche Lösung für die Darstellung der Reflexion am blanken Schirme nicht brauchbar ist, wobei er auf die von mir behandelte Sommerfeldsche Funktion stößt, ohne dabei allerdings auf Sommerfeld oder auf meine Überlegungen in I, § 4 zu verweisen.

ad b) Es ist mir ganz unverständlich, wie Hr. K. zur Ansicht gelangt ist, daß ich in I, § 7 den „schwarzen“ Keil untersuche. Es ist von einem solchen weder in I, § 7 noch sonst irgendwo in I die Rede und ein solcher ist auch nirgends gemeint. Wie überall in I sind auch in I, § 7 alle Schirme als flächenhaft vorausgesetzt. Soweit sich also die Bemerkungen des Hrn. K. speziell auf einen schwarzen Keil beziehen, sind sie ganz unangebracht. Zu der von Hrn. K. angeführten Bemerkung von Wiegrefe<sup>1)</sup> ist aber nachstehendes zu erwidern: Wiegrefe (Diss. S. 55) steht auf dem konservativen Voigtischen Standpunkte, daß in den nichtphysikalischen Blättern des Riemannschen Raumes keine Lichtquellen vorhanden sein dürfen. In der Mannigfaltigkeit der Sommerfeldschen Funktionen  $u_{(\chi/\pi)}$  (nach der Bezeichnungsweise von Wiegrefe) von der Periode  $2\chi$  sind daher nach Wiegrefe nur solche Funktionen  $u_{(\chi/\pi)}$  zur Darstellung der Beugung an einem schwarzen Schirme geeignet, wo  $\chi = n\pi$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) ist, d. h. wo die Funktion  $u_{(\chi/\pi)}$  schon in einem  $n$ -blättrigen

1) A. Wiegrefe, Über einige mehrwertige Lösungen der Wellengleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$ . Diss. Göttingen 1912. Leipzig, J. A. Barth, 1912.

Riemannschen Raume eindeutig dargestellt werden kann und hier nur eine einzige einer Lichtquelle entsprechende Unendlichkeitsstelle besitzt. Dieser Standpunkt wird nur durch das Streben, die Analogie zum Wienschen schwarzen Körper aufrecht zu erhalten, bedingt und wir können ihn daher nach unseren obigen Ausführungen nicht als begründet ansehen.

ad c) Die von Hrn. K. einer Kritik unterworfenen Überlegungen aus I, § 8 haben den Zweck, auf Grund der Familienähnlichkeit zwischen dem analytischen Bau der in I, § 6 angegebenen Darstellung für die Beugung an einer Kirchhoffschen Halbebene und den entsprechenden Ausdrücken der Sommerfeldschen Theorie zu zeigen, daß die Beugungstheorie im Falle der Kirchhoffschen Halbebene einerseits und in den übrigen Fällen (blanker Keil mit beliebigem Keilwinkel und Voigt-Sommerfeldsche Halbebene) andererseits für nicht zu große Beugungswinkel praktisch die gleiche Intensitätsverteilung liefert. Bei der Darstellung meiner Überlegungen befindet sich Hr. K. in einem ganz argen Irrtum, indem er behauptet, daß die von mir in I, § 7 mit  $w$  bezeichnete Funktion, die mit der Wiegrefeschen  $u_{(\chi/\pi)}$  identisch ist, aus zwei Termen  $w_{B_1}$  und  $w_{B_2}$  bestehe, von denen jeder, einer der beiden Keilflächen zugeordnet ist. Dieser Irrtum des Hrn. K. ist um so unbegreiflicher, als es allgemein bekannt ist, daß die Ausdrücke  $w_{B_1}$  und  $w_{B_2}$  den beiden Schattengrenzen der einfallenden Welle entsprechen (hier liegen ihre Singularitäten) und dies auch in I zweimal ausdrücklich hervorgehoben wird (I, S. 276). Daß sich für  $\chi = \pi$  diese beiden Terme aufheben, ist bekannt (vgl. z. B. I, § 8) und gar nicht sonderbar. Sonderbar ist nur die in einem Ausrufungszeichen zum Ausdruck kommende Verwunderung des Hrn. K. über die rein mathematische Tatsache, daß einer dieser beiden Terme für  $\chi = \pi$  die Kirchhoffsche Lösung (gemeint ist wohl ihre Beugungswelle) darstellt. Wenn weiter Hr. K. meinen Vergleich der beiden Beugungstheorien für verfehlt erklärt und wenn er meint, „der wirkliche Zusammenhang beider Theorien ergibt sich hingegen wieder nur durch das Sprungwertproblem“, so ist darauf zu erwidern:

α) Der mit „Vergleich“ überschriebene § 8 hat nicht die Aufgabe, den „wirklichen Zusammenhang“ zwischen den beiden Theorien herzustellen.



β) Das Ziel der beanstandeten Überlegungen in I, § 8 ist hingegen der Nachweis der angenäherten Gleichheit der Intensitätsverteilung in der Nähe der Schattengrenze bei beiden Theorien, welches Ziel keineswegs durch die Formulierung dieser Probleme als Sprungwertaufgaben erreicht wird.

γ) Der Zusammenhang zwischen den beiden Problemgruppen wird in I (vgl. S. 268) dadurch gegeben, daß die Kirchhoffsche Lösung hier als ein Spezialfall in der Mannigfaltigkeit der Voigt-Sommerfeldschen Funktionen erscheint, indem alle Lösungen der Schwingungsgleichung als durch ihre Singularitäten (Lichtquellen) und den ihnen entsprechenden Riemannschen Raum definiert angesehen werden.

ad d) Die hier von Hrn. K. aus II angeführten Sätze entsprechen vollständig meinem oben präzisierten Standpunkte.

Daß Hr. K. aus seinen Darlegungen a) bis d) zusammenfassend folgert: „vielmehr stehen seine vorstehend skizzierten Interpretationen der Kirchhoffschen Lösung, über deren Wert ich hier nicht zu urteilen habe, in keinem Zusammenhang mit der von ihm hervorgehobenen Tatsache des Sprunges der Funktion an der Schirmfläche“, kommt daher, daß er zur Entscheidung der Frage, ob ich das Sprungwertproblem formuliert habe oder nicht, eben nur Tatsachen hätte heranziehen dürfen, die mit dem Sprungwertproblem im Zusammenhange stehen. Bezüglich der mathematischen Formulierung des Sprungwertproblems muß ich da auf I, S. 277 verweisen, wo ich darauf aufmerksam mache, daß man mit Hilfe der Sommerfeldschen Lösung den Kirchhoffschen Ausdruck für die Beugung an einer Halbebene auf Grund des Eindeutigkeitsatzes ohne jede Rechnung angeben kann. Vgl. auch die Überlegungen im letzten Absatz von I, § 8.

Zu den Ausführungen des Hrn. K. über den Eindeutigkeitsbeweis muß ich bemerken, daß ich Sommerfeld und nicht Pockels<sup>1)</sup> als meinen Vordermann ansehen muß. Wie allgemein bekannt ist, hat im Gebiete der Differentialgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$  das Verhalten der Funktion im Unendlichen beim Eindeutigkeitsbeweis Schwierigkeiten bereitet. Diese wurden in dem für uns in Betracht kommenden Falle von Sommerfeld<sup>2)</sup> überwunden, der die Bedingung angegeben

1) F. Pockels, Über die partielle Differentialgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$  usf. Leipzig 1891.

2) A. Sommerfeld, Jahresber. d. Deutsch. Math. Ver. 21. S. 309. 1912.



hat, die eine komplexe Lösung unserer Differentialgleichung im Unendlichen erfüllen muß, damit sie hier nach Multiplikation mit dem Zeitfaktor nach dem Unendlichen fortschreitende Wellen darstelle. Sobald diese „Ausstrahlungsbedingung“, wie sie Sommerfeld nennt, verwendet wird, bietet der Eindeutigkeitsbeweis keine Schwierigkeiten; daß aber solche entstehen, sobald man das Verhalten der Kirchhoffschen Lösung im Unendlichen einer anderen als der Ausstrahlungsbedingung unterwirft, zeigen die Ausführungen des Hrn. K. im Abschnitte IV seiner Arbeit A (S. 427—431). Für die Grundlösung der Schwingungsgleichung wählt nämlich Hr. K. in A, S. 428 die reelle Funktion

$$w(P, Q) = \frac{\cos k r_{PQ}}{r_{PQ}},$$

wo  $Q$  einen Punkt auf einer der Flächen über die im Green-schen Satze die Integration erstreckt wird und  $P$  einen Punkt im Raume bedeutet, für den die gesuchte Funktion  $u$  berechnet werden soll. Der Eindeutigkeitsbeweis (A, S. 431) und das Bestehen des Ausdruckes für die Kirchhoffsche Lösung (A, S. 430, Formel 2) sind nun an die Bedingung geknüpft, daß das über eine unendlich ferne Fläche erstreckte Integral:

$$\int df_{\infty} \left( u \frac{\partial w}{\partial n} - w \frac{\partial u}{\partial n} \right)$$

verschwindet. In A, S. 430 zeigt dann Hr. K., daß dieses Integral sicherlich verschwindet, falls  $u$  sich im Unendlichen wie  $\cos k r_{LQ} / r_{LQ}$  ( $L$  punktförmige Lichtquelle) und sicherlich nicht verschwindet, falls es sich hier wie  $\sin k r_{LQ} / r_{LQ}$  verhält. Dabei muß aber betont werden, daß diese Ergebnisse im allgemeinen nur dann gelten, falls die Integration über eine geschlossene Fläche (z. B. ganze Kugeloberfläche) erstreckt wird.<sup>1)</sup> Die Bedingung, daß sich  $u$  im Unendlichen wie  $\cos k r_{LQ} / r_{LQ}$  verhalte, ist also für das Verschwinden des in Rede stehenden Integrals nur dann hinreichend, falls sich  $u$  beim Fortschreiten nach jeder Richtung ins Unendliche in der angegebenen Weise verhält. So nützlich auch diese Bedingung in gewissen Fällen sein mag, im allgemeinen genügt ihr die Kirchhoffsche Lösung (2) (A, S. 430) nicht, wenn auch das in Frage kommende

1) Vgl. F. Pockels, a. a. O., S. 307.

Integral im Unendlichen verschwindet.<sup>1)</sup> Schließlich ist noch zu bemerken, daß Hr. K. bei seinen allgemeinen Überlegungen (A, S. 427 bis 431) den Imaginärteil der Kirchhoffschen Lösung gar nicht in den Kreis seiner Betrachtungen zieht.

Alle diese Unzukömmlichkeiten verschwinden dagegen, wenn man die Kirchhoffsche Funktion mit den komplexen Werten für  $w$  und  $u$ , wie in I ansetzt. Das Verschwinden des angegebenen, über eine unendlich ferne Fläche erstreckten Integrales ergibt sich dann leicht aus der Ausstrahlungsbedingung (vgl. I, S. 270), weil in diesem Falle schon der Integrand unseres Integrales verschwindet, also die Ausführung der Integration über die unendlich ferne Fläche, auf die Hr. K. nicht verzichten kann, überflüssig wird.

Der Vergleich, den Hr. K. zwischen dem Eindeutigkeitstheorem bei Pockels (a. a. O., S. 335) und dem Eindeutigkeitsbeweise für die Kirchhoffsche Lösung zieht, ist vom mathematischen Standpunkte vollständig unzutreffend. Das bei Pockels formulierte Theorem bezieht sich auf geschlossene Flächen, die ganz im Endlichen liegen und auf denen die in krummlinige Koordinaten transformierte Schwingungsgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$  die Vorgänge bestimmt. Die Eigenfunktionen eines solchen Gebietes entsprechen dann diskreten  $k^2$ -Werten. Im Kirchhoffschen Falle haben wir es aber mit einem unendlichen Raume zu tun, wobei die Eigenwerte überall dicht liegen. Jedes positive  $k^2$  ist hier ein unendlich vielfacher Eigenwert (Pockels, a. a. O., S. 306). Wenn also Hr. K. (C, S. 649) behauptet: „daß (bei Ausschluß von gewissen Werten

1) Wenn Hr. K. in A, S. 431 behauptet, „wir werden später (Nr. 27) tatsächlich zeigen, daß unsere Kirchhoffsche Lösung (2) im Unendlichen diese Bedingung erfüllt, daß daher die Annahme 4 in Nr. 13 zulässig war“, so ist zu bemerken:  $\alpha$ ) Die Überlegungen in Nr. 27 beziehen sich nur auf den Spezialfall der Halbebene und zeigen daher nicht, daß das Integral im Unendlichen im allgemeinen Falle verschwindet.  $\beta$ ) Zur Behauptung (A, S. 451), daß in dem Spezialfalle der Halbebene sich  $u^B(L, Q)$  im Unendlichen proportional  $\cos kr_{LQ}/r_{LQ}$  verhält, ist zu bemerken, daß der Proportionalitätsfaktor dieses Ausdruckes von dem Winkel  $\vartheta$  abhängt (Hr. K. berechnet das von  $\vartheta$  abhängende Integral in B, S. 499), während es, wie schon betont wurde, bei der Ableitung der hinreichenden Bedingung des Hrn. K. für das Verschwinden des in Frage kommenden Integrals ganz wesentlich ist, daß sich die betreffende Funktion unabhängig von der Richtung im Unendlichen wie  $\cos kr_{LQ}/r_{LQ}$  verhält. Die hinreichende Bedingung des Hrn. K. ist also nicht einmal in diesem Spezialfalle anwendbar.

von  $k$ , die hier nicht in Betracht kommen) eine Lösung  $u$  der Schwingungsgleichung  $\Delta u + k^2 u$  in nicht begrenzten Gebieten vollständig bestimmt ist, wenn ihre Unstetigkeiten gegeben sind,“ so ist zu bemerken, daß in unserem Falle eines unendlich ausgedehnten Gebietes ausnahmslos alle reellen  $k$ -Werte zu den „gewissen Werten von  $k$ , die hier nicht in Betracht kommen“, gehören. Nur die Sommerfeldsche Ausstrahlungsbedingung bietet einen in mathematischer und physikalischer Beziehung befriedigenden Ausweg aus diesen Schwierigkeiten und daher ist, wie ich schon betont habe, nicht Pockels, sondern Sommerfeld mein Vordermann. Aber auch vom physikalischen Standpunkte ist der Vergleich des Hrn. K. zurückzuweisen, da in unserem Falle, wie fast bei allen Rand- und Sprungwertaufgaben der klassischen Physik, der physikalische Raum keinesfalls als geschlossen betrachtet werden darf. Wird nämlich der Raum als geschlossen angesehen, so muß man im Unendlichen eine Energiesenke annehmen, die die von den im Endlichen liegenden Lichtquellen abgegebene Energie aufnimmt. Da aber einer solchen im Unendlichen befindlichen Energiesenke keine physikalische Bedeutung zukommt, darf man das unendliche Ferne nicht als zum physikalischen Raume gehörig betrachten.

ad 2. *Die Darstellung der Kirchhoffschen Lösung in Riemannschen Räumen.* Hr. K. leugnet es nicht, daß die ihm von Hrn. Wirtinger vorgeschlagene Fortsetzung der Kirchhoffschen Lösung in unendlich vielblättrigen Riemannschen Räumen sich schon bei mir vorfindet. Wenn Hr. K. aber behauptet, sie nur gestreift zu haben, weil sie ihm „wie dort (A, S. 426) bemerkt ist, von befreundeter Seite vorgeschlagen wurde“, so muß man feststellen, daß ein solcher Vorschlag wohl keine hinreichende Bedingung für das Nichtanführen einer Literaturstelle abgeben kann, insbesondere da Hrn. K. die betreffende Literaturstelle (I), die er in A, S. 413 bei einer anderen Gelegenheit anführt, bekannt war.

Zur Ansicht des Hrn. K., daß die Darstellung der Kirchhoffschen Lösung in unendlich vielblättrigen Riemannschen Räumen angeblich der Voigtschen Definition des schwarzen Schirmes widerspricht, habe ich mich in der vorliegenden Note bereits geäußert.

Seine Ausführungen in dem in Rede stehenden Abschnitte beschließt Hr. K. mit den Worten: „Wenn Hr. R.

behauptet, daß durch die erstere Darstellung<sup>1)</sup> die für die letztere<sup>2)</sup> in Betracht kommenden Verhältnisse in den dem physikalischen Blatte benachbarten Blättern (sic!) genügend angedeutet seien, so ist dies ganz und gar unrichtig. Denn in meiner Darstellung tritt im nichtphysikalischen 2. Blatt ein Sprung der Funktion auf, der wesentlich für dieselbe ist, während die Darstellung des Hrn. R. nichts anderes als die gewöhnliche stetige Fortsetzung des physikalischen Blattes in infinitum ist.“

Hr. K. behauptet also, daß es schwer fällt, mit Hilfe der Angaben aus I in seinem zweiblättrigen Riemannschen Raume den Sprung in dem nichtphysikalischen Blatte festzustellen. Ich glaube aber, daß diese Tatsache aus I, Formel (7) (S. 265) oder Formel (8) (S. 266) unmittelbar durch eine einfache Subtraktion zu erhalten oder schlimmstenfalls aus Fig. 3a, b und c in I sofort zu ersehen ist. Wenn Hr. K. den Plural „benachbarte Blätter“ (durch ein „sic!“) beanstandet, so hat er es offenbar übersehen, daß in I bei  $u_{\text{phys.}}$  und bei  $u_{\text{Kirch.}}$  die Verzweigungsschnitte nicht in der Schattengrenze liegen, wie es bei Hrn. K. der Fall ist, und die von ihm gerügten „benachbarten Blätter“ nicht seiner, sondern meiner Darstellung der Kirchhoffschen Lösung angehören. Sein zweiblättriger Riemannscher Raum muß dann aus drei Blättern des von mir benutzten Riemannschen Raumes zugeschnitten werden.

ad 3. *Die Umformung des Kirchhoffschen Flächenintegrals in ein Linienintegral.* In III, S. 460 habe ich Hrn. K. lediglich darauf aufmerksam gemacht, daß die von ihm in A, S. 438 „angeführte Darstellung für die Kirchhoffsche Beugungswelle im Falle einer Halbebene sich ebenfalls schon bei mir (I, S. 273) findet“. Wenn nun Hr. K. (C, S. 650) behauptet, daß diese Darstellung „mittels einer einfachen Substitution (B, S. 492, vgl. auch vorstehend I, sub 3)“ aus der allgemeinen Umformung des Kirchhoffschen Integrals folgt, so muß ich feststellen, daß man mit Hilfe keiner dieser beiden von Hrn. K. angeführten Substitutionen ans Ziel gelangt:

α) Die von Hrn. K. in C, I sub 3 (C, S. 640) angeführte Transformation ergibt noch nicht den in Rede stehenden Ausdruck (I, S. 273 und A, S. 438) für die Beugungswelle einer

1) In einem unendlich vielblättrigen Riemannschen Raume.

2) In einem aus diesem ersteren herausgeschnittenen zweiblättrigen Riemannschen Raume.

Kirchhoffschen Halbebene. Um zu diesem Ausdrucke zu gelangen, muß man noch die weitere Substitution

$$R = \sqrt{(z_L - z_P)^2 + \rho_L^2 + \rho_P^2 + 2\rho_L \rho_P \cos ib}$$

anwenden und erhält so im ganzen die von mir in I, S. 272 angegebene Substitution.

β) Mit Hilfe der in B, S. 492 angeführten und übrigens mir von Hrn. K. auch brieflich mitgeteilten Substitution  $z_Q - z_P = \rho_P \sinh b$  läßt sich im allgemeinen Falle, wo die Lichtquelle im Endlichen liegt, der auf diesen Fall bezügliche Ausdruck in A, S. 438 nicht herleiten. Diese „einfache“ Substitution ist nur in dem Spezialfalle, wo die Lichtquelle sich im Unendlichen befindet, anwendbar und ist in diesem Spezialfalle mit der von mir in I, S. 272 angegebenen, allgemein anwendbaren Transformation identisch. Der Irrtum des Hrn. K. ist um so merkwürdiger, als er die Substitution von I, S. 272 in B, S. 494 zur Transformation eines verwandten Integrales (ohne Quellenangabe) verwendet.

Hr. K. bemerkt weiter: „Hr. R. nimmt die Priorität für die Formel<sup>1)</sup> in diesem speziellen Fall für sich in Anspruch. Wenn er damit meint, nicht mehr die Priorität für den allgemeinen Fall wie in seiner ersten Arbeit, wo er Maggi nicht erwähnt, beanspruchen zu wollen, sondern diese auf den speziellen Fall einzuschränken, so ist dagegen nichts einzuwenden“. Damit behauptet Hr. K., daß ich in Kenntnis der Maggischen Abhandlung in bewußter Absicht, Maggi in der Arbeit I nicht angeführt habe und spricht damit eine rein persönliche Verdächtigung aus, die ich auf das Entschiedenste zurückweisen muß. Dieses Vorgehen des Hrn. K. verbietet mir auch, auf jede weitere Polemik mit ihm einzugehen.

Sachlich möchte ich hierzu nur folgendes hinzufügen: G. A. Maggi<sup>2)</sup> leitet für die Beugungswelle den Ausdruck:

$$u_B = \pm \frac{1}{c} \int \frac{\vartheta^2 - c^2}{\zeta^2 - \vartheta^2} \psi(2\zeta - a t) d\omega$$

her. Dabei bedeutet:  $2c$  die Entfernung „betrachteter Raumpunkt-Lichtquelle“;  $a$  die Lichtgeschwindigkeit;

$$\zeta = \frac{r + \rho}{2} \quad \text{und} \quad \vartheta = \frac{r - \rho}{2},$$

1) Es handelt sich hier um den Ausdruck, der die Beugungswelle an einer Kirchhoffschen Halbebene darstellt.

2) G. A. Maggi, *Annali di Matematica* 16. S. 21. 1888.

wo  $q$  bzw.  $r$  die Entfernung der Lichtquelle bzw. des betrachteten Raumpunktes von einem Punkte des beugenden Randes bezeichnet;  $\omega$  den Winkel, den eine durch die beiden Punkte, Lichtquelle und betrachteter Raumpunkt, gehende Ebene mit einer festen, durch ebendiese Punkte gehenden Ebene bildet.  $\psi(q - at)/q$  ist schließlich eine Funktion, die die bei Abwesenheit aller Schirme stattfindende Wellenbewegung darstellt. Die Integration ist hier über einen Bereich der Veränderlichen  $\omega$  zu erstrecken, der einem ganzen Umlauf längs des beugenden Randes entspricht.

In der von mir gegebenen Darstellung erscheint dagegen die Beugungswelle, wenn wir sie für den Fall verallgemeinern, wo das einfallende Licht durch  $\psi(q - at)/q$  gegeben wird in der Gestalt:

$$u_B = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\psi(r + q - at)}{r \cdot q} \frac{\cos(n, r)}{1 + \cos(r, q)} \sin(q, ds) ds,$$

wo  $ds$  ein Element des beugenden Randes und  $n$  die auf  $ds$  und  $q$  senkrecht stehende in den Lichtkegel weisende Richtung ist.

Der Unterschied zwischen den beiden Ausdrücken besteht in der Wahl der Integrationsveränderlichen. Bei Maggi ist die Integrationsveränderliche ein physikalisch bedeutungsloser Winkel  $\omega$ , bei mir aber das Randelement  $ds$ . Es ist klar, daß nur die zweite Darstellung die Struktur der von einem einzelnen Randelement ausgestrahlten Beugungswelle unmittelbar zu überblicken gestattet. Schließlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß der von Hrn. K. angegebene Ausdruck für  $u_B$  sich von dem meinigen nur durch die vektorielle Schreibweise unterscheidet.

#### Zusammenfassung:

Sämtliche von Hrn. K. in seiner Erwiderung C gegen meine Note III vorgebrachten Einwände werden widerlegt und die Note III voll und ganz aufrecht erhalten.

(Eingegangen 14. Juni 1926)

### 3. *Beiträge zur autoelektronischen Entladung;* *von K. Cunradi*

(Auszug aus einer Leipziger Dissertation)

(Hierzu Tafel I)

#### Einleitung

Vor einigen Jahren entdeckten J. E. Lilienfeld<sup>1)</sup> sowie R. A. Millikan<sup>2)</sup> eine neue Vakuumentladung. Lilienfeld stellte der Antikathode eine als Kathode dienende Spitze aus Wolfram gegenüber. Wäre nun die Entladung auf Stoßionisation zurückzuführen, so müßte die Spitze eine merkliche Erwärmung erfahren. Eine reine Elektronenentladung dagegen müßte sich in einer geringen Abkühlung der Kathode (Richardsoneffekt) bemerkbar machen. Sie könnte jedoch durch andere äußere Einflüsse überdeckt werden. Von großem Interesse ist ferner die Kenntnis der Charakteristik, aufgenommen an verschiedenen Röhren.

In dem ersten Teil dieser Arbeit soll festgestellt werden, ob die Spitze während der Entladung eine Abkühlung oder Erwärmung erfährt. Der zweite Teil gibt uns Aufschluß über Charakteristiken von verschiedenen Röhren.

#### I. Die Herstellung der Kathodenspitzen

Auf die Herstellung der Kathodenspitzen muß große Sorgfalt gelegt werden, da von ihrer Beschaffenheit der Entladungsvorgang wesentlich abhängt. Als bestes Verfahren hat sich die Herstellung der Spitzen mit Hilfe eines Knallgasgebläses erwiesen. Dieser Vorgang besitzt große Ähnlichkeit mit dem Ätzen, und ist auf eine Oxydation zurückzuführen. Das an der Oberfläche entstandene Oxyd kann durch kurzes Nachätzen

1) J. E. Lilienfeld zur Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Ber. ü. d. Verb. d. sächs. Akad. d. Wiss. z. Leipzig 1920, Bd. 72. S. 31 ff.

2) R. A. Millikan and C. F. Eyring the pulling of electrons out of metals by intense electrical fields. Phys. Rev. 22. 1923, Nr. 5, 525 ff.



in  $\text{KNO}_3$  beseitigt werden, wodurch außerdem noch eine größere Feinheit der wahren Spitze erreicht wird.

## II. Feststellung der Kathodentemperatur

### Die Versuchsanordnung

Während aller Versuche war die Röhre (Fig. 1, S. 161) an der Hochvakuumanlage angeschlossen. Die Hochspannung wurde durch einen mit dem Umformer gekoppelten Nadelgleichrichter, der später durch ein Glühkathodenventil ersetzt wurde, gleichgerichtet. Ein Voltmeter gestattete die an der Primärwicklung des Transformators liegende Spannung abzulesen. Durch Multohmwiderstände  $2 \cdot 850000$  Ohm wurden etwaige hochfrequente Schwingungen und Schwankungen gedämpft und zugleich ein Grenzstrom festgelegt. Über ein Milli-Ampere-meter gelangte die Hochspannung zur Röhre.

Um das Verhalten der Spitze während der Entladung feststellen zu können, wurde der Antikathode zwei als Kathode dienende, gegeneinander kompensierte Thermoelemente gegenübergestellt. Während das eine Thermoelement eine feine Spitze besaß, von der die Entladung ausging, war das andere oben gut abgerundet. Das Verhalten der einzelnen, sowie beider Thermoelemente zusammen während bzw. nach der Entladung konnte dann mit Hilfe eines Galvanometers den erwünschten Aufschluß geben. Durch Messungen ergab sich  $1^\circ \text{C}$  Temperaturdifferenz =  $9,5$  Skalenteile =  $8,8 \cdot 10^{-6}$  Volt.

### Die Versuche

Vor Beginn und auch während der Versuche wurde der Galvanometerkreis auf störende e. m. K. untersucht. Die nicht zu vermeidenden Kontaktpotentiale beliefen sich auf Größenordnungen von  $\frac{1}{2}$  Skalenteilen. Für die Messungen wurden zur gegenseitigen Kontrolle drei Methoden gewählt. Methode I dient zu den Beobachtungen der kompensierten Thermoelemente, Methode II zu denen des Thermoelementes mit Spitze, schließlich Methode III zu den Messungen des Thermoelementes ohne Spitze. Die Werte von Methode III von den Werten der Methode II abgezogen, müssen demnach die Werte von Methode I ergeben. Es wurden sowohl die Galvanometerauschläge während der Entladung, als auch nach dem Aus-



schalten der Hochspannung, um den z. T. durch den Galvanometerkreis fließenden, störenden Entladungsstrom zu beseitigen, gemessen.

Zum Schluß wurden noch verschiedene Kontrollversuche ausgeführt, so z. B. die Leitfähigkeit der Röhrenglaswand geprüft, der zeitliche Verlauf der abklingenden Thermokraft bestimmt, eine künstliche Erwärmung der Thermoelemente hervorgerufen, um die Richtung der Ausschläge und eine Übereinstimmung mit der abklingenden Thermokraft während der Versuche festzustellen, sowie die Wirkung der Wärmestrahlung der Antikathode bestimmt. Sämtliche Kontrollversuche haben einwandfrei erwiesen, daß die Galvanometeraussschläge des Thermoelementkreises nur durch eine geringfügige Erwärmung der Thermoelemente, hervorgerufen durch die Entladung, bedingt sind.

#### Die Abhängigkeit des Effektes

Infolge der Kleinheit der Ausschläge wurde zur Feststellung des Effektes ein statistisches Verfahren angewendet. Es wurde zu jeder einzelnen Messung der Gesamtausschlag des Effektes (Galvanometeraussschlag), das Mittel der Spannung und der Stromstärke sowie das Quadrat der Stromstärke und die Wattzahl bestimmt. Sodann ist das Verhältnis der entsprechenden Größe zwischen der jeweiligen und der darauffolgenden Messung innerhalb jeder Versuchsreihe aufgestellt worden. Die auf diese Weise erhaltenen Quotienten der Ausschläge wurden nun durch die Quotienten der anderen Größen ( $V$ ,  $J$ ,  $J^2$ ,  $W$ ) dividiert, also:  $\frac{a_n/a_{n+1}}{V_n/V_{n+1}}$ ; . . . ( $a$  = Galvanometeraussschlag,  $W$  = Wattzahl) die Ergebnisse zeigen eine fast gleich große Abhängigkeit des Effektes von der Stromstärke, der Wattzahl und der Spannung.

	$\frac{a_n/a_{n+1}}{V_n/V_{n+1}}$	$\frac{a_n/a_{n+1}}{J_n/J_{n+1}}$	$\frac{a_n/a_{n+1}}{J_n^2/J_{n+1}^2}$	$\frac{a_n/a_{n+1}}{W_n/W_{n+1}}$
A.	0,830	1,053	1,749	1,098
B.	1,024	1,091	1,584	1,053
C.	1,079	1,072	1,667	1,075

Die Zahlen unter A bedeuten die Mittel der Ergebnisse einer größeren Versuchsreihe, die unter B dieselben von einer Ver-

suchsreihe, die 1 Jahr später an einem neuen Rohre unter günstigeren Bedingungen (besseres Vakuum, Nadelgleichrichter ersetzt durch Glühkathodenventil) aufgenommen worden sind. C bedeutet wieder das Mittel von A und B.

Wäre der Effekt auf Joulesche Wärme zurückzuführen, so müßte er von dem Quadrate der Stromstärke abhängen. Eine Erklärung wäre darin zu suchen, daß feine Spitzen einen hohen Widerstand besitzen sollen und der durch die Kathodenspitze fließende Entladungsstrom genügen würde, sie zu erwärmen. Die Ergebnisse schließen aber diese Annahme aus.

Würde man die Temperaturänderungen der Kathode auf die Elektronenemission, also auf einen Energieverlust und damit verbundenen Abkühlung zurückführen, so müßte sie abhängig sein von der Stromstärke und der Spannung, also auch von der Wattzahl. Von diesen drei Größen ist aber auch die Ionisation, die ebenfalls die Ursache des Effektes sein könnte, abhängig.

Nun ist die Ionisation abhängig vom Vakuum, während die Elektronenemission dies nicht ist. Es hat sich aber nun gezeigt, daß die Ergebnisse der Versuche von B, die bei besserem Vakuum erzielt worden sind, bei gleicher Wattzahl etwas kleiner sind als bei den Ergebnissen von A. Daraus kann geschlossen werden, daß der Effekt abhängig ist vom Vakuum und daher als ein Ionisationseffekt anzusehen ist.

Die Versuche haben ferner gezeigt, daß der Effekt nur im geringen Maße abhängig ist von der Zeit der Belastung, was darauf zurückzuführen ist, daß sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der durch die Entladung zugeführten Wärme und der durch die Zuleitung zu den Thermoelementen abgeführten Wärme bilden wird. Aus diesem Grunde ist auch eine Abschätzung der Energieaufnahme der Thermoelemente unmöglich, denn erstens kann die durch die Zuleitung abgeführte Wärmemenge nicht bestimmt und die ferner sich notwendig machende Volumenabschätzung der Thermoelementschweißstellen nicht mit der Genauigkeit vorgenommen werden, die erforderlich wäre, um aus den daraus folgenden Ergebnissen irgendwelche Schlüsse ziehen zu können.

## Zusammenfassung

Die Versuche haben gezeigt, daß während der im Hochvakuum von einer Spitze ausgehenden Entladung die Spitze eine geringfügige Erwärmung erfährt. Die Größe der Erwärmung ist abhängig von der Stromstärke und der Spannung, also auch von der Wattzahl, und ferner vom Vakuum. Die Ursache der Erwärmung ist zurückzuführen auf die durch die Elektronen hervorgerufene Ionisation. Da die Entfernung zwischen Kathode und Antikathode nur etwa 3 mm beträgt, die freie Weglänge der Molekel im Hochvakuum aber größer ist als diese Entfernung, so kann von einer Ionisation zwischen der Entladungsstrecke kaum die Rede sein. Die Ionisation kann also nur von der Stielstrahlung, also von Sekundärelektronen herrühren. Bekanntlich<sup>1)</sup> sendet der Brennfleck unter anderen auch Sekundärelektronen aus, die in parabolischen Bahnen wieder auf den Stiel der Antikathode auftreffen. (Das Problem der Stielstrahlung ist noch ziemlich ungeklärt und bietet mannigfache Anregungen zu neuen Untersuchungen). Diese Bahnen sind aber größer als die freie Weglänge der Molekel, so daß dort eine Ionisation derselben stattfinden kann.

Eine andere Ursache wäre in der Röntgenstrahlung der Kathode<sup>2)</sup> zu suchen, deren Entstehen Wien-München dadurch erklärt, das aus dem Inneren des Metalls durch das Feld herausgezogene Elektronen auf Metallatome der Kathode selbst stoßen und dort die von der Kathode ausgehende Röntgenstrahlung frei macht. Dieser Vorgang ist natürlich mit einer Erwärmung der Spitze verbunden.

Ob bei der Spitzenentladung der von Richardson gefundene Abkühlungseffekt beim Austritt von Elektronen aus Metallen auftritt, kann nicht festgestellt werden, da dieser eventuell auftretende Effekt von den auf die Spitze aufprallenden positiven Ionen überdeckt würde.

1) W. D. Coolidge and C. N. Moore: Roentgen rays from sources other than the focal spot in tubes of the pure electron discharge type. General Electric Review, April 1917 272 pp.

2) E. J. Lillienfeld, Phys. Z. 23. Jahrgang. 1922. S. 506 ff. Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung.

Die Größe der Erwärmung kann aus folgender Tabelle entnommen werden.

Milli-Amp.	Ausschl.	Ausschl. pro 1 Milli-Amp.	
0,86	3,8	4,4	} 3,7 entsprechen 0,39° C
2,5	9	3,6	
4,4	13	3	
1,44	4,25	2,95	} besseres Vakuum 2,85 entsprechen 3° C pro 1 Milli-Amp. etwa 1/3° C.
4,91	11,5	2,75	

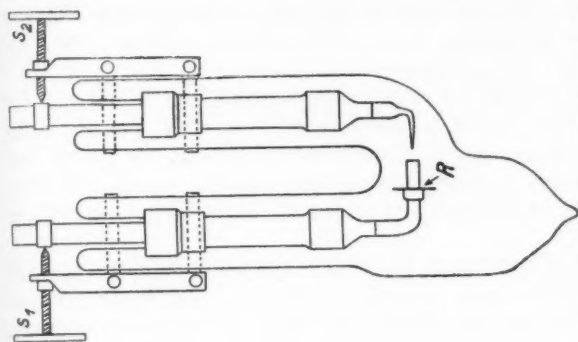
Die Versuche haben ferner gezeigt, daß die autoelektronische Entladung als eine reine Elektronenentladung anzusehen ist. Die nur in geringem Maße auftretende, nicht zu vermeidende Stoßionisation ist viel zu gering, als daß sie eine Elektronenentladung unterhalten könnte. Da die Entladung selbständig einsetzt, also nicht an künstliche Freisetzung von Elektronen gebunden ist, kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß sie einzig und allein von dem elektrischen Felde der Kathode herrührt, das die Elektronen aus ihr losreißt.

### III. Versuche über die Charakteristik

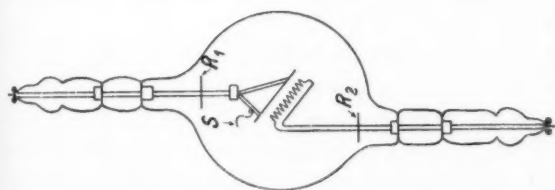
#### Die Versuchsanordnung

Für die ersten Versuche wurden drei Hochspannungsmaschinen, je 5000 Volt erzeugend, hintereinandergeschaltet, benutzt. Diese 15000 Volt Gleichspannung reichten aber bald nicht mehr aus und wurden durch einen Transformator ersetzt, dessen hochgespannter Wechselstrom durch ein Glühkathodenventil gleichgerichtet wurde. Zwei hochohmige Multiohmwiderstände von je etwa 2,5 Megohm, ermöglichten, die Mitte der drei hintereinandergeschalteten Hochspannungsmaschinen zu erden. Die Hochspannungsleitung ging über ein Milliampereometer, einem hochohmigen Dämpfungswiderstand von 1,13 Megohm und über das Ventil zur Antikathode der Röhre, die andere Leitung über ein Amperemeter und Galvanometer zur Kathode. Parallel zur Röhre lag das Voltmeter, dessen Vorschaltwiderstand aus hochohmigen Widerständen im Gesamtbetrag von 130 Megohm bestand.

Zu den Messungen wurden drei Röhren benutzt. Röhre I, Fig. 1, ist schon von den Messungen mit den Thermoelementen bekannt. Als Kathode wurde hier sowohl die Thermoelement-



$S_1, S_2$  = Schrauben zur Einstellung der Elektrodenabstände  
 $R$  = Tantalschutzscheibe  
 Fig. 3



$R_1, R_2$  = Tantalschutzscheiben  
 $S$  = Haken zur Entgasung der Kathode  
 Fig. 2

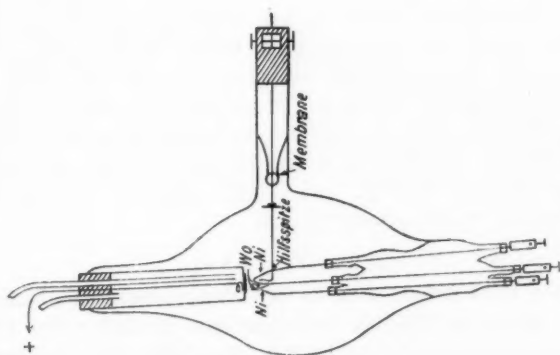


Fig. 1

spitze, als auch die in ihrem Abstände veränderliche Hilfsspitze (die zur Entgasung der Antikathode erforderlich war), als auch beide Spitzen zusammen, benutzt.

Röhre II, Fig. 2, besaß eine Kathode aus Tantal, in der Form eines Kammes. Zehn Spitzen standen der als Antikathode dienenden Wolframplatte gegenüber. Während des Pumpprozesses wurde Kalium und Caesium durch das Rohr getrieben, so daß sich also in demselben ein Dampfdruck dieser Alkalien befand.

Röhre III, Fig. 3, besaß eine U-förmige Gestalt. Die mit einer Schutzscheibe (Tantal) versehene Antikathode bestand ebenso wie die ihr gegenüberstehende Kathode aus Wolfram. Zwei Platinmembranen gestatteten durch zwei Schrauben den Abstand der Elektroden in gewissen Grenzen zu verändern. An den Seiten der Röhre waren zwei Destillationsarme angebracht, um Kalium und Caesium in das Rohr destillieren zu können.

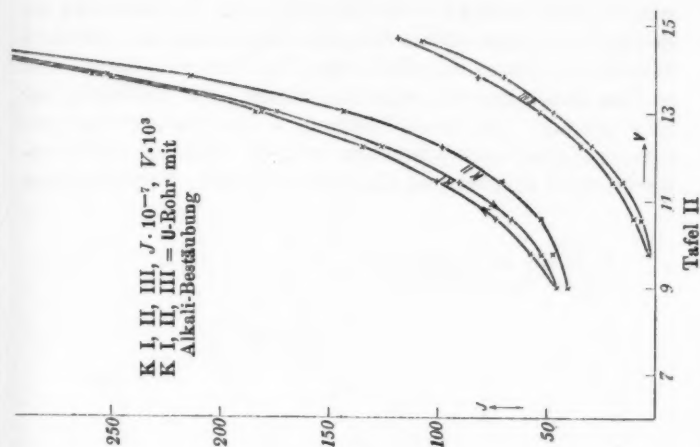
#### Die Versuche

##### *Röhre II*

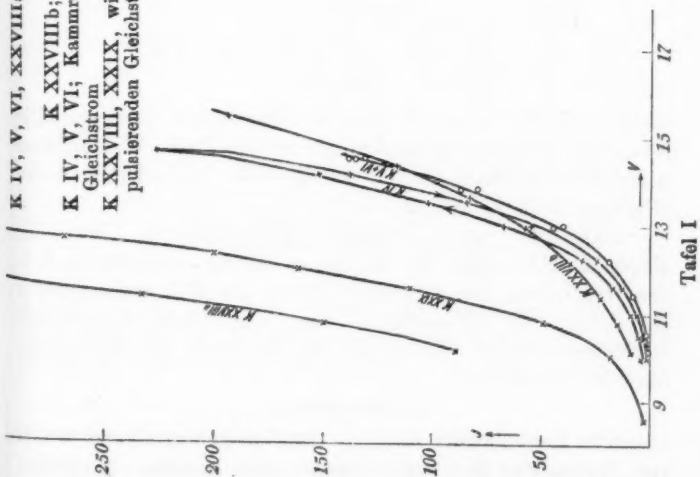
Das Rohr war abgeschmolzen. Vor Beginn der Messungen wurde das Rohr längere Zeit belastet, bis die Antikathode zur Rotglut kam. Bei Aufnahme der Kurven wurde die Spannung sowohl langsam gesteigert bzw. verringert, auch als sprunghaft innerhalb des zur Verfügung stehenden Spannungsbereiches variiert. Tafel I: Kurven IV—VI sind mit Gleichstrom aufgenommen worden. Bei Kurve IV liegen alle aufwärts genommenen Werte bis auf einige Ausnahmen auf einer Kurve, ebenso die abwärts gemessenen. Merkwürdigerweise decken sich diese zwei Kurven nicht, sondern die erste besitzt durchweg bei derselben Spannung eine höhere Stromstärke, worauf später eingegangen werden soll. Kurven V und VI, ebenfalls mit Gleichstrom aufgenommen, ergeben die Mittelwerte. Kurven XXVIII und XXIX sind mit pulsierendem Gleichstrom aufgenommen worden.

##### *Röhre III mit Alkali*

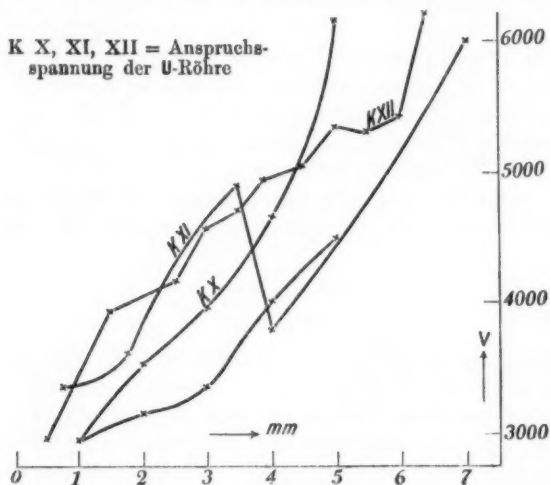
Das Rohr befand sich an der Pumpanlage. Die Kathode wurde etwas mit Kalium und Caesium bestäubt; der Elektrodenabstand betrug etwa 1,5 mm. Ergebnis: Taf. II, Kurve I



K IV, V, VI, XXVIIIa, XXIX;  $J \cdot 10^{-6}$ ;  $V \cdot 10^3$   
 K XXVIIIb;  $J \cdot 10^{-6}$ ;  $V \cdot 10^3$   
 K IV, V, VI; Kammeröhre mit Alkali-  
 Gleichstrom  
 K XXVIII, XXIX, wie oben, nur mit  
 pulsierenden Gleichstrom



und II. Bei Aufnahme der Kurve III war die Entladung bedeutend unruhiger und zwei große Brennflecke auf der Antikathode sichtbar. Bei den folgenden Versuchen befand sich in dem Rohre nur ein Alkalidampfdruck. Die Entladung war sehr unruhig. Bei hoher Spannung traten zunächst nur sehr geringe Galvanometerausschläge auf, bis plötzlich die Stromstärke stark zunahm und die Spannung sank. Streuelektronen



Tafel III

traten auf; die Lage und Zahl der Brennflecke variierte. Die Anspruchsspannung schwankte bis zu 100 Proz. Wiederholtes Ausglühen der Kathode und Antikathode, sowie Erhitzen der Glaswand änderte nichts.

Das Rohr wurde nunmehr abgeschmolzen. Taf. III, Kurve X—XII zeigen den kritischen Potentialgradienten, d. h. den Gradienten, der notwendig ist, um die Elektronenemission einzuleiten, in Abhängigkeit von dem Elektrodenabstand. Merkwürdigerweise trat schon vor Auftreten der Brennflecke die Fluoreszenz auf.

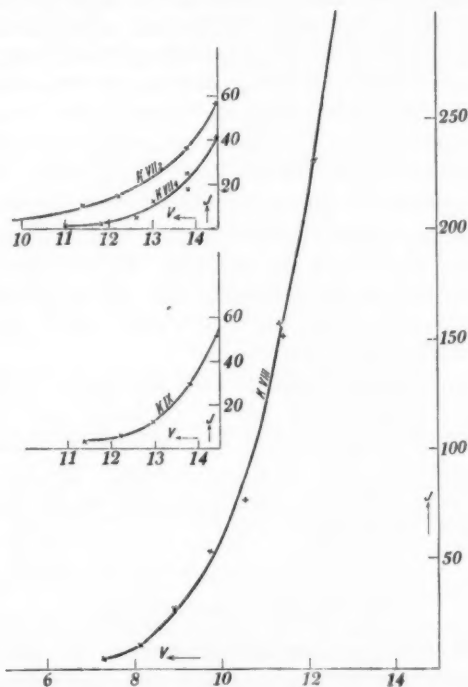
#### Ohne Alkali

Das Rohr befand sich an der Pumpanlage, und wurde vor Beginn der Messungen längere Zeit belastet. Ergebnis:



Taf. IV, Kurve VII und VIII. Durch Wanderung der Brennflecke war die Entladung z. T. inkonstant.

Es wurde etwas Gas in die Röhre eingelassen. Kurve IX zeigt das Ergebnis. Nach vollständigem Ausglühen der Elek-



K VII, VIII, IX,  $J \cdot 10^{-7}$ ,  $V \cdot 10^8$   
 K VII, VIII = U-Rohr ohne Alkali  
 K IX = U-Rohr ohne Alkali nach Gaszufuhr der Spitze

Tafel IV

troden wurde nochmals etwas Gas eingelassen und die Messungen erst am folgenden Tage angestellt. Die Röhre sprach schon bei 6000 Volt an und zeigte die normale Entladung.

Röhre I ohne Alkali

Das Rohr befand sich an der Pumpanlage. Zunächst wurden Messungen mit der Thermoelementspitze unternommen.

Die Ergebnisse sind bei guter Konstanz normal. Das Thermoelement wurde nunmehr zur Weißglut gebracht und versucht, eine Meßreihe zu erhalten. Die Entladung war aber sehr inkonstant und setzte bisweilen erst bei 32000 Volt ein.

Die Entladung von der Hilfspitze zeigte nichts Neues. Bei verschiedenen Abständen der Kathode zeigte sich, daß der Elektrodenabstand meist einen geringeren Einfluß auf die Entladung bzw. Anspruchsspannung ausübte, als die anderen, den Entladungsvorgang bestimmenden Größen.

Die Entladung von beiden Spitzen (Thermoelementspitze und Hilfspitze) zeigte, daß die Anspruchsspannung höher lag und die Stromstärke größer war als bei einer Spitze.

Messungen nach Ausschalten der Diffusionspumpen ergeben z. T. dieselbe, z. T. niedrigere Anspruchsspannungen. Der Verlauf der Kurven ist fast gleich, weicht allerdings von der normalen Form ab und zeigt eine schon früher aufgetretene merkwürdige Erscheinung.

Die angeführten Kurven sind aus einer Anzahl von Messungen herausgegriffen worden. Solange eine Röhre an der Pumpanlage angeschlossen war, arbeiteten tagsüber drei Diffusionspumpen, über Nacht nur eine. Tag und Nacht wurden aller drei Stunden die Devargefäße für die Fallen mit flüssiger Luft nachgefüllt.

#### Die Diskussion der Ergebnisse

Da die Aufnahme der Charakteristiken der drei Röhren mit großen Schwierigkeiten verbunden war, ist es gewagt, hier, wie es sonst bei Charakteristiken üblich und gerechtfertigt ist, endgültige Schlüsse auf Grund der erhaltenen Kurven zu ziehen, bevor es nicht gelungen ist, auch wirklich übereinstimmende Kurven zu erhalten. Es kann also nur Aufgabe sein, Erklärungen für die oft merkwürdigen Formen derselben zu suchen, bzw. auf Grund der während der Versuche gemachten Erfahrungen dieselben zu deuten. Wirklich einwandfreie Resultate kann man erst dann erzielen, wenn es gelungen ist, die große Inkonzanz der Entladung zu beheben, bzw. das Wandern der Brennflecke zu verhindern.

**Die Einwirkung des Alkali auf die Entladung**

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß eine Entladung bei Anwesenheit von Alkali bedeutend eher anspricht. Ob es allerdings möglich ist, bei Anwesenheit von Alkali trotz aller technischen Hilfsmittel und bester Elektronentgasung wirkliches Hochvakuum herzustellen, will ich dahingestellt sein lassen. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß man diese niedrige Anspruchsspannung auch auf andere Weise erhalten kann, worauf jedoch später eingegangen werden soll.

**Die Entladung bei mehreren Spitzen**

Benutzt man zur Entladung mehrere Spitzen bei gleichem Abstände, so ist die Anspruchsspannung etwas höher als bei den einzelnen Spitzen, vorausgesetzt, daß alle Spitzen gleich beschaffen sind. Die Stromstärke steigt aber dafür um so stärker an. Dies ist auch einleuchtend, denn die Kraftlinien, die die Elektronen aus dem Metalle lösen, müssen sich jetzt auf Kosten ihrer Dichte auf mehrere Spitzen verteilen, dafür werden aber auch dann, nach Erreichung des kritischen Potentialgradienten, mehr Elektronen in Freiheit gesetzt.

**Die Entladung bei verschiedenen Abständen**

Bei verschiedenen Abständen kann gesagt werden, wie ja selbstverständlich ist, daß, unter sonst gleichen Umständen, bei kürzerer Entfernung die Entladung eher auftritt.

**Der Einfluß des Vakuums bzw. des Gasgehaltes der Spitze auf die Entladung**

Ein sehr wesentlicher Faktor für die Entladung scheint das Vakuum bzw. der Gasgehalt der Spitze zu sein. Schon beim Pumpprozeß, und zwar beim Bewerfen der Antikathode mit Elektronen, welcher Vorgang sich ja im Prinzip nicht von einer normalen Röntgenentladung unterscheidet, bemerkte ich, daß anfangs die Entladung zeitiger einsetzte als später bei besserem Vakuum und besserer Entgasung der Spitze. Oft trat der Fall ein, daß plötzlich die Entladung ausblieb und auch bei höherer Spannung nicht wieder auftrat. Hr. Prof. Dr. Lilienfeld bezeichnete dann die Spitze als vergiftet (überzogen mit einer Oxyd- oder Gasschicht). Es wurde des-

halb die Spitze hoch ausgeglüht und die Entladung setzte wieder ein. Als aber die Spitze im höchsten Grade entgast war, trat das Aussetzen wieder auf und auch ein wiederholt energisches Ausglühen der Kathode konnte eine Entladung nicht wieder hervorrufen.

Es wurde deshalb nach Erkalten der Spitze etwas Gas in die Röhre eingelassen, auch dies änderte den Zustand nicht, wie überhaupt freies Gas der Entladung hinderlich zu sein scheint. — Damit erklärt sich auch das Verhalten der Kurve IV, Taf. I, indem angenommen werden kann, daß bei der Aufnahme der ersten Kurve mit wachsender Spannung Gas frei wird, welches dann bei der anschließend mit abnehmender Spannung erhaltenen Kurve die Entladung störend beeinflußt, zumal bei dem abgeschmolzenen Rohr das Gas nicht beseitigt werden konnte. — Nachdem aber in diesem Zustande die Röhre einen Tag stehen gelassen wurde, trat die Entladung bei sehr niedriger Spannung ein, zeigte ganz die normalen Erscheinungen und entsprach der Entladung bei Anwesenheit von Alkalium. Eine Erklärung konnte man darin suchen, daß sofort nach Einlassen von Gas der Zustand der Kathode nicht geändert wird, daß aber nach Verlauf von mehreren Stunden die Oberfläche der Spitze das freie Gas absorbiert (da die Spitze kalt sein muß, um eine Oxydation zu verhindern, tritt die Absorption nur langsam ein). Es hat also den Anschein, als ob zur Entladung ein gewisser Gasgehalt der Spitze notwendig sein muß. Unter Berücksichtigung dieser Annahme erklärt sich auch der Umstand, daß mit fortschreitender Entgasung die Anspruchsspannung immer höhere Werte annimmt. Mit derselben Annahme kann man auch verschiedene andere später zu besprechende Formen der Kurven erklären.

#### Das Auftreten mehrerer Brennflecke und ihr Wandern

Ein anderes charakteristisches Merkmal der autoelektronischen Entladung ist das Wandern, überhaupt das Auftreten mehrerer Brennflecke. Die Photographie auf Taf. I, Fig. 4 zeigt den Antikathodenspiegel der Kammröhre bei einer Belastung von 4,5 Milli-Ampere und einer Dauer von 6 Minuten. Die Kammröhre hatte, wie schon erwähnt,

10 Spitzen, von denen sich etwa nur 5—6 an der Entladung beteiligten, während die übrigen Spitzen vielleicht eine etwas größere Entfernung hatten und deshalb versagten. Die Photographie zeigt uns eine große Anzahl von Brennflecken. Die verschiedene Schwärzung derselben kann man dadurch erklären, daß all diese Brennflecke nicht auf einmal vorhanden waren, sondern daß sie vielmehr gewandert sind. Je schwärzer nun ein Brennfleck ist, um so längere Zeit hat er auf der betreffenden Stelle verweilt. Die Größe der Brennflecke ist fast überall dieselbe.

Wie kann sich nun das Wandern der Brennflecke, überhaupt das Auftreten mehrerer erklären? Betrachten wir einmal eine Kathodenspitze unter dem Mikroskop Fig. 5, Taf. I, so sehen wir, daß die Spitze keine einheitliche Form besitzt, sondern sich aus vielen kleinen Nebenspitzen zusammensetzt. Die Entladung geht also in Wirklichkeit nicht von einer einheitlichen Spitze aus, sondern es sind eine ganze Anzahl kleiner Nebenspitzen daran beteiligt. Da nun der Austritt der Elektronen immer senkrecht zur Oberfläche stattfindet, so werden die von den verschiedenen Spitzen ausgehenden Elektronen die Antikathode an verschiedenen Stellen treffen, da ja die kleinen Nebenspitzen nicht alle die gleiche Richtung besitzen. Man könnte ferner annehmen, daß der Brennfleck dort auftreten müßte, wo sich die kürzeste Entfernung zwischen den Elektroden befindet. Aber auch dies trifft nicht immer zu. Es zeigt sich sogar oft, daß z. B. bei dem Rohre III sich der Brennfleck auf der aus Tantal bestehenden Schutzscheibe, die sich mehrere Zentimeter hinter dem Antikathodenspiegel befand, bildete. Da nun der größte Potentialabfall zwischen den Elektroden in unmittelbarer Nähe der Kathode stattfindet, ist durch diesen hauptsächlich die Richtung der Elektronen bestimmt, während das kleine Potentialgefälle in der Nähe der Antikathode keine größere Wirkung mehr darauf ausüben kann.

Das Wandern der Brennflecke könnte man sich dadurch erklären, daß von den vielen Nebenspitzen bald diese, bald jene anspricht, oder auch, daß sich die feinen Spitzen schnell entgast haben, die zur Entladung notwendige Gasmenge nicht mehr besitzen, also „verarmt“ sind, und sich an der Entladung

nicht mehr beteiligen können<sup>1)</sup>, bis sie sich nach einiger Zeit wieder regeneriert haben. Somit läßt sich auch eine wiederholt auftretende Kurvenform erklären: Eine zur Entladung wesentlich beitragende Spitze verarmt langsam, die Kurve strebt einer scheinbaren Sättigung zu, bis bei höherer Spannung bisher an der Entladung unbeteiligte, entferntere Spitzen herangezogen werden und infolge ihres noch unverbrauchten Gasvorrates wieder einen normalen Entladungsvorgang hervorrufen. Die Sprünge der Kurven XI und XII, Taf. III bei Bestimmung der Anspruchsspannung ist ebenfalls auf obige Erscheinung zurückzuführen.

#### Die Entladung bei glühender Spitze

Es wäre möglich, daß die Entladung sich günstiger gestalte bzw. eher auftritt, wenn man die Kathode zum Glühen bringen würde. Ein derartiger, mit der Thermoelementspitze angestellter Versuch zeigte aber, daß im Gegenteil die Entladung sich bedeutend verschlechterte und es überhaupt nicht möglich war, Ergebnisse zu halten, die die Aufnahme einer Kurve ermöglichten. Außerdem setzte die Entladung später ein, als im kalten Zustande. In der Kombination, Hilfsspitze und Thermoelement geheizt, war es möglich, eine Kurve zu erhalten. Die Anspruchsspannung liegt um einige Tausend Volt höher als bei derselben Anordnung mit kalter Thermoelementspitze. Ein Glühen der Spitze ist also der Entladung hinderlich.

#### Die Scintillation

Eine weitere Merkwürdigkeit ist die vor allem bei kleineren Abständen auftretende „Scintillation“. Sie zeigt das Gegenteil der Erscheinung einer „vergifteten“ Spitze. Während dort die Entladung fast aussetzt und die Spannung stark ansteigt ist es hier gerade umgekehrt der Fall; die Spannung geht plötzlich zurück und die Stromstärke steigt rasch, oft über den doppelten Betrag. Die Scintillation macht sich äußerlich dadurch bemerkbar, daß auf der Antikathode an der Stelle des Brennfleckes plötzlich ein, den Ort nicht wechselnder, grell aufleuchtender Fleck und zwischen den Elektroden kurze

1) R. A. Millikan and C. F. Eyring, The pulling of electrons out of metals by intense electrical fields, *Phys. Rev.* 22. Nr. 5. S. 525. 1923.

Funkenübergänge auftreten. Betrachtet man diese Stelle mit einem Mikroskop, so hat derselbe das Aussehen eines brennenden Punktes. Ebenso plötzlich wie die Scintillation auftritt, verschwindet sie wieder, vor allem dann, wenn der Brennfleck sich verlagert. Oft aber ist es mit großer Mühe verbunden und gelingt erst nach längerer Zeit, durch dauerndes Aus- und Einschalten der Spannung die Erscheinung zu beseitigen. Dieselbe könnte man vielleicht dadurch erklären, daß der Brennfleck auf ein Oxyd- oder auch Staubeilchen der Antikathode trifft und dies durch die Energie der auftreffenden Kathodenstrahlen verdampft. Überhaupt macht sich bei der autoelektronischen Entladung infolge der Konzentration der Kathodenstrahlen auf einen kleinen Punkt eine starke Zerstäubung des Antikathodenmaterials bemerkbar, die sich meiner Ansicht nach auch nicht durch ausgezeichnet hohes Vakuum beseitigen läßt.<sup>1)</sup>

#### Zusammenfassung

Die Untersuchung der Spitzenentladung hat folgende Ergebnisse gezeigt:

Im allgemeinen steigt die Stromstärke mit wachsender Spannung stark an. Ob die Entladung einer Sättigung zustrebt, konnte nicht festgestellt werden, zumal bei stärkerer Belastung eine starke Zerstäubung auftrat. Die Entladung wird begünstigt durch Anwesenheit von Alkali (Bestäubung sowie auch Dampfdruck). Je spitzer die Kathode ist, um so eher tritt die Entladung ein, ebenso auch, je geringer der Elektrodenabstand ist. Besitzt die Kathode mehrere gleiche Spitzen, so nimmt zwar die Anspruchsspannung einen höheren Wert an, die Stromstärke zeigt aber dafür um so steiler an. Ein Glühen der Spitze fördert die Entladung nicht, sondern erschwert sie. Der Elektronenausstritt ist wahrscheinlich abhängig von dem Gasgehalt der Spitze; ist derselbe erschöpft,

1) Nach Lilienfeld (Ztschr. f. Phys. 1928, S. 49) ist experimentell und technisch ohne Rücksicht auf den Elektrodenabstand zu beachten, daß nur die von ihm verwirklichte Einführung des Hochvakuum und beste Elektrodenentgasung es ermöglichen, nennenswerte Stromübergänge mit Konstanz und ohne Zerstörung der Elektroden zu verwirklichen.

die Spitze also verarmt, so geht die Entladung sichtbar zurück. Freies Gas scheint die Entladung störend zu beeinflussen. Die Inkonstanz der Entladung und das Wandern der Brennflecke beruht sicherlich darauf, daß die Kathodenspitze mehrere submikroskopische Nebenspitzen besitzt, die sich an der Entladung beteiligen. Da diese kleinen Spitzen schnell verarmen, ändert sich nach und nach die Zahl der zur Entladung beitragenden Nebenspitzen. Eine Scintillation ruft ein plötzliches Ansteigen der Stromstärke hervor. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf ein Glühen auf der Antikathode befindlicher Staub- und Oxydteilchen zurückzuführen, die bei diesem Glühen verdampfen.

Hrn. Prof. Dr. Lilienfeld bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet. Auch Hr. Geheimrat Prof. Dr. Wiener und Hr. Dr. Hofmann möchte ich an dieser Stelle für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit bestens danken.

Leipzig, Physikalisches Institut, Sommersemester 1925.

(Eingegangen 13. Juni 1926)



#### 4. Zur Molekülstruktur des Methan; von Viktor Guillemin jr.

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Form des Moleküls. — § 3. Methode. — I. Teil: § 4. Das symmetrische Tetraeder. — § 5. Die symmetrische Pyramide; potentielle Energie. — § 6. Größe und Gestalt. — § 7. Zuordnung der Banden zu den Schwingungsrichtungen. — § 8. Vergleich der Stabilität von Tetraeder und Pyramide. — § 9. Die Eigenschwingungen des Pyramidenmodells. — § 10. Die symmetrischen Frequenzen. — § 11. Die antisymmetrischen Frequenzen. — § 12. Vergleich mit den Beobachtungen; Berechnung der Intensitäten. — II. Teil: § 13. Einleitung. — § 14. Das symmetrische Tetraeder. — § 15. Die symmetrische Pyramide; Größe, Form, Energie. — § 16. Die Eigenschwingungen. — Schlußbemerkung und Zusammenfassung.

##### § 1. Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Ionen in einem Molekülverband kann im wesentlichen durch drei Arten von Kräften dargestellt werden: Erstens die Coulombschen Kräfte der Ionenladung, zweitens eine abstoßende Kraft, welche mit höheren Potenzen des Abstandes abfällt, und schließlich eine Dipolkraft, welche von den gegenseitigen Deformationen der Ionen herrührt. Letztere kann bei freien Gasmolekülen ausschlaggebend sein für die Gleichgewichtskonfiguration der Ionen, wie z. B. Heisenberg<sup>1)</sup> und Hund<sup>2)</sup> für Wasser, Ammoniak und einige andere Moleküle gezeigt haben. Hund zeigt ferner<sup>3)</sup>, daß beim  $H_2O$  und  $NH_3$  die Gleichgewichtslagen der H-Ionen sich ganz innerhalb des negativen Ions befinden; eine Tatsache, welche Grimm<sup>4)</sup> allgemein ausspricht für Moleküle von dem Typ  $XH_n$ . Nun beruht die Anschauung, wonach die Gestalt eines Moleküls auf die Gleichgewichtskonfiguration

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 26. S. 196. 1924.

2) F. Hund, Ztschr. f. Phys. 31. S. 81. 1925.

3) F. Hund, a. a. O., S. 105.

4) H. Grimm, Ztschr. f. Elektrochemie 31. S. 474. 1925.

eines Systems von geladenen und deformierten Ionen zurückgeführt werden kann, natürlich darauf, daß diese Ionen trotz ihrer gegenseitigen Beeinflussung doch ihre Identität als selbständige Gebilde wahren. Inwiefern diese Anschauung im Falle von eindringenden H-Ionen abgeändert werden muß, kann nur durch möglichst viele empirische Belege entschieden werden.

Eine Untersuchung der Molekülstruktur des Methan ist nun deshalb interessant, erstens, weil die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des negativen C-Ions neue Gleichgewichtskonfigurationen bedingen könnte, und zweitens, weil die chemischen Eigenschaften (edelgasähnliches Verhalten) auf eine sehr enge Bindung der H-Kerne schließen läßt.

#### § 2. Die Form des Moleküls

Alle die bisherigen Vorstellungen von der Molekülstruktur des Methan gehen aus von der Annahme einer symmetrischen Tetraederanordnung der vier H-Ionen um das zentrale C-Ion. Man sieht auch sofort ein, daß bei Annahme starrer Ionen dies die stabilste Form sein muß. Denn es kommen, vorausgesetzt daß alle H-Ionen gleichberechtigt sind, nur zwei Möglichkeiten in Betracht: das Quadrat mit dem C-Ion in der Mitte der Diagonalen und das symmetrische Tetraeder. Bei Annahme starrer Ionen, wo nur Zentralkräfte herrschen, gilt die Regel, daß die potentielle Energie ein Minimum ist, wenn ungleiche Ladungen möglichst nahe, gleiche Ladungen möglichst fern sind, also im Falle von  $\text{CH}_4$  die H-Ionen möglichst weit voneinander entfernt und zugleich möglichst nahe an dem C-Ion. Es ist ohne weiteres klar, daß ein räumliches Gebilde (Tetraeder) hierzu günstiger ist als eine Figur in der Ebene.

Das symmetrische Tetraeder schien auch mit allen bisherigen Daten in Einklang zu sein. Das Modell ist diamagnetisch, hat keinen permanenten elektrischen Dipol und seine berechneten Dimensionen haben, wie wir später zeigen werden, die richtige Größenordnung. Auch schien das verhältnismäßig einfache Bandenspektrum eine entsprechend einfache Form anzudeuten.

Die eingehenden Untersuchungen von Cooley<sup>1)</sup> an dem

1) J. P. Cooley, *Astrophys. Journ.* 62. S. 13. 1925.

Bandenspektrum des Methan haben jedoch Daten geliefert, welche mit dem symmetrischen Tetraedermodell nicht zu vereinbaren sind. Insbesondere werden bei ungefähr  $3,3 \mu$  und  $7,7 \mu$  zwei intensive Banden beobachtet, welche beide eine scharf definierte Feinstruktur haben, und zwar ist bei  $3,3 \mu$  der Linienabstand  $9,77 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $7,7 \mu$   $5,51 \text{ cm}^{-1}$ . Die zwei Werte von  $\Delta\nu$  deuten darauf hin, daß in dem Molekül zwei verschiedene Trägheitsmomente bzw. zwei diskrete Rotationsfrequenzen vorhanden sind, und zwar muß das kinematische Bild der verschiedenen Schwingungen und Rotationen in dem Molekül so beschaffen sein, daß mit je einer der Schwingungsfrequenzen nur eine Rotationsfrequenz kombiniert, denn andernfalls würde in jeder Bande eine Überlagerung beider Feinstrukturen stattfinden, was nicht beobachtet wird.

Man sieht ohne weiteres, daß ein symmetrischer Kreisel der ersten Forderung genügt, da er eine Rotations- und eine Präzessionsfrequenz besitzt. Wenn es ferner gelingt, das getrennte Auftreten dieser zwei Frequenzen zu deuten, so ist das beobachtete Spektrum qualitativ erklärt.

Dennison<sup>1)</sup> hat für das symmetrische Tetraeder dadurch eine ausgezeichnete Symmetrieachse gewonnen, daß er dem Molekül ein eingebautes „Elektronenschwungrad“ zuordnete. In der Tat folgen hieraus zwei Quantenzahlen in dem kinetischen Energieausdruck nebst Auswahlregel, welche zu zwei Klassen von Feinstrukturen führen, eine Reihe von Singulett und eine Dublettreihe. Da jedoch alle drei Trägheitsmomente des Moleküls gleich sind, kommen alle  $\Delta\nu$  gleich heraus; der kleinere Wert in der  $7,7 \mu$ -Bande wird durch eine Überlagerung der zwei Klassen erklärt, bei einer gegenseitigen Verschiebung um den halben Abstand. Dies bedeutet, daß der beobachtete Abstand genau die Hälfte des anderen sein muß; tatsächlich ist die Abweichung von dem Verhältnis 1:2 weit außerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungen. Außerdem würde das Vorhandensein eines permanenten mechanischen Momentes auch ein magnetisches Moment bedingen, so daß das Modell paramagnetisch wäre, was nicht beobachtet worden ist.

1) D. Dennison, *Astrophys. Journ.* 62. S. 84. 1925.

Es liegt deshalb nahe, die nötige ausgezeichnete Symmetrieachse in der Kernkonfiguration selbst zu suchen. Es kommen hier, bei vorausgesetzter Gleichberechtigung aller H-Ionen, nur zwei Möglichkeiten in Betracht: Das oben erwähnte Quadrat und die symmetrische Pyramide mit dem C-Ion an der „Spitze“, den vier H-Ionen an den „unteren Ecken“.

Bei Annahme starrer Ionen ist natürlich die Pyramidenform labil; das Quadrat ist jedenfalls gegen Verrückungen des C-Ions aus der Ebene der H-Ionen stabil. Wenn wir aber das C-Ion als polarisierbar betrachten, dann wird eine solche Verrückung einen Dipol erzeugen, welcher eine Kraft in der Richtung der Verrückung hervorruft. Bei einem kritischen Wert der Polarisierbarkeit wird das Quadrat labil und geht in die Pyramide über. Letztere Form ist also nur dann möglich, wenn die Polarisierbarkeit des C-Ions größer ist als der kritische Wert, und man könnte deshalb durch den Wert dieses Parameters allein zwischen den beiden Formen unterscheiden, falls derselbe sicher bekannt wäre.<sup>1)</sup> Da dies jedoch nicht der Fall ist, ziehen wir es vor, in dem Folgenden die Entscheidung durch eine Berechnung der Trägheitsmomente zu treffen.

### § 3. Methode

Der Methode nach zerfällt die Arbeit in zwei Teile. Zuerst wird das Molekül als ein Gebilde von Punktladungen und Dipolen betrachtet, wobei drei phänomenologische Konstanten in den Potentialausdruck eingehen: In dem Dipolglied die „Polarisierbarkeit“  $\alpha$  und in dem Abstoßungsglied  $b/r^n$  der „Abstoßungsfaktor“  $b$  und die „Abstoßungspotenz“  $n$ . Letztere ist in dieser Arbeit durchweg gleich fünf gesetzt, in Überein-

1) Der Wert von  $\alpha$  berechnet sich aus der Molrefraktion mittels der Beziehung:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} R.$$

Nach Fajans und Joos, Ztschr. f. Phys. 23. S. 1. 1924 schwanken die Werte von  $R$  für das C-Ion von ungefähr 80, bei dem hypothetischen „freien“ C<sup>-</sup>-Ion bis auf 6.55 bei dem stark deformierten (zusammengezogenen) C-Ion in der Methanverbindung. Letzterer Wert ergibt:  $\alpha = 2,59 \cdot 10^{-24}$ , was annähernd der Wert sein dürfte, welcher bei der Bildung von CH<sub>4</sub> maßgebend ist.

stimmung mit der theoretisch und experimentell begründeten Tatsache, daß bei der Reihenentwicklung der Abstoßungspotenz eines Ionenrumpfes das Glied mit der reziproken fünften Potenz das Wesentliche ist.

In dem zweiten Teil werden die positiven Ladungen wie zuvor als Punktladungen angenommen, die Gesamtheit der Elektronen, welche hier alle Kerne umgeben, werden jedoch als eine gleichmäßige negative Volumenladung schematisiert. Als einziger Parameter geht der Radius der Volumenladungskugel ein. Die Polarisierbarkeit und die Abstoßungen werden rein elektrostatisch berechnet.

### I. Teil

#### Methanmodelle aus Punktladungen und Dipolen

##### § 4. Das symmetrische Tetraeder

Wir betrachten das  $\text{CH}_4$ -Modell als bestehend aus einem vierfach negativ geladenen zentralen C-Ion, umgeben von vier H-Ionen, welche an den Ecken eines symmetrischen Tetraeders angeordnet sind. Da die H-Ionen als unpolarisierbar betrachtet

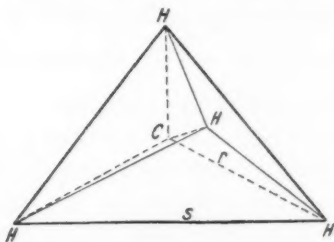


Fig. 1

werden und das C-Ion wegen der Symmetrie der Anordnung keinen einseitigen Kräften unterliegt und deshalb auch unpolarisiert bleibt, haben wir in diesem Falle nur das Coulombsche Potential und das Abstoßungsglied zu berücksichtigen.

Es sei  $r$  der Abstand  $C$  zu  $H$ ,  $s$  der Abstand  $H$  zu  $H$  (vgl. Fig. 1). Die potentielle Energie wird dann ersichtlich:

$$\Phi = e^2 \left[ \frac{6}{s} - \frac{16}{r} + \frac{4b}{r^5} \right].$$

Da wir Symmetrie voraussetzen, sind  $r$  und  $s$  nicht unabhängig. Es gilt vielmehr:

$$r = \sqrt[3]{s} s = 0,613 s,$$

also:

$$(1) \quad \Phi = e^2 \left[ \frac{-12,3}{r} + \frac{4b}{r^5} \right].$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung  $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$  erhalten wir für  $r_0$  den Wert:

$$(2) \quad 12,3 r^4 - 20 b = 0.$$

Wegen der Symmetrie des Modells sind die drei Hauptträgheitsmomente gleich. Wir berechnen den Wert derselben, um eine Achse durch einen der H-Kerne, senkrecht zu der Ebene der drei anderen:

$$(3) \quad I = 3 m_H (1/3 s^2) = m_H s^2.$$

Da das beobachtete Bandenspektrum<sup>1)</sup> zwei gleich wohldefinierte Abstände  $9,77 \text{ cm}^{-1}$  und  $5,41 \text{ cm}^{-1}$  zeigt, können wir das Trägheitsmoment nicht eindeutig bestimmen. Wenn wir jedoch die Annahme von Dennison<sup>2)</sup> als richtig voraussetzen und den größeren der beiden  $\Delta\nu$ -Werte als den für das Trägheitsmoment maßgebenden ansehen, so folgt der Wert:

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu} = 5,66 \cdot 10^{-40} \text{ gmcm}^2.$$

Hieraus folgt nach Gleichung (1), (2), (3):

$$s = 1,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad r = 1,14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \\ b = 1,03 \cdot 10^{-32}; \quad \Phi = -197 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül}.$$

Aus dem kleineren Werte von  $\Delta\nu$  folgt ein größerer Wert von  $I$  und dementsprechend größere Werte von  $r$  und  $s$ .

Nach Grimm sollen die H-Kerne bei  $\text{CH}_4$  innerhalb der  $L$ -Schale, Radius  $\sim 10^{-8} \text{ cm}$ , liegen. Die obigen Werte von  $r$  und  $s$  sind demnach etwas zu groß. Der Wert von  $b$  läßt sich nicht direkt kontrollieren. Er ist aber maßgebend für den Wert von  $\Phi$ , über welchen wir bei dem Vergleich zwischen dem Tetraeder- und Pyramidenmodell näheres ermitteln werden. Es sei hier nur erwähnt, daß der obige Wert die richtige Größenordnung hat.

1) Vgl. S. 175.

2) D. Dennison, a. a. O.

Auf eine weitere Prüfung dieses Modells durch Berechnung seiner Eigenfrequenzen werden wir hier verzichten, da es dem beobachteten Spektrum nicht einmal in qualitativer Hinsicht gerecht wird.<sup>1)</sup>

### § 5. Symmetrische Pyramide; potentielle Energie

Es sei das C-Ion an der Spitze einer Pyramide und die vier H-Ionen an den Ecken der quadratischen Basis. Da in diesem Falle das C-Ion in dem Gleichgewichtszustande unter einseitigen Kräften steht, wird es polarisiert sein. Wir führen außer  $b$  den zweiten phänomenologischen Parameter  $\alpha$  ein, definiert als der induzierte Dipol pro Einheit der induzierenden elektrischen Feldstärke.

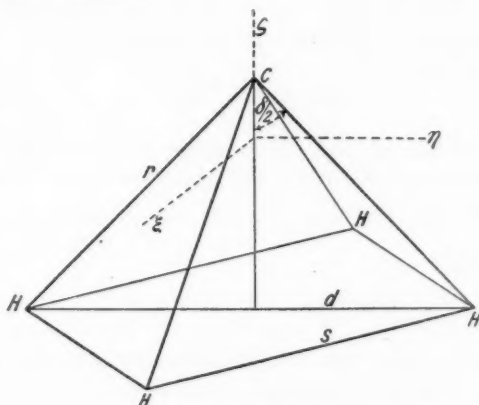


Fig. 2

Die potentielle Energie setzt sich zusammen aus: Das Coulombsche Potential  $\Phi_1$ ; die höheren Abstoßungsglieder  $\Phi_2$ ; die Anziehung des induzierten Dipols auf die H-Ionen  $\Phi_3$ ; die innere Energie des Dipols  $\Phi_4$ . Es ist leicht ersichtlich:

$$\Phi_1 = e^2 \left[ \frac{4}{s} + \frac{2}{d} - \frac{16}{r} \right]$$

wo  $r$  der Abstand  $C$  zu  $H$ ,  $s$  der Abstand  $H$  zu  $H$  längs einer Seite der Basis und  $d$  der diagonale Abstand zweier H-Ionen ist (vgl. Fig. 2).

1) Vgl. S. 175.

Für das Abstoßungspotential machen wir wie bei dem Tetraeder den Ansatz:

$$\Phi_2 = \frac{4e^2 b}{r^3}.$$

Um  $\Phi_3$  zu berechnen, betrachten wir die Deformation des C-Ions als die eines Dipols mit der Ladung  $4e$  und dem Abstand  $l$ , also  $p = 4el$ . Dann ist die Energie gegen die vier H-Kerne:

$$\Phi_3 = -16e^2 \left[ \frac{1}{r} - \frac{1}{r + l \cos(pr)} \right] \approx -\frac{16e^2}{r^2} l \cos(pr).$$

Aus der Definition von  $\alpha$  folgt:

$$p = \alpha \mathcal{E} = 4el; \quad l = \frac{\alpha \mathcal{E}}{4e} = \frac{\alpha \cos(pr)}{r^2}$$

und: 
$$\Phi_3 = -\frac{16e^2 \alpha}{r^4} \cos^2(pr) = -\frac{8e^2 \alpha}{r^6} (2r^2 - s^2)$$

wegen: 
$$\cos^2(pr) = \frac{2r^2 - s^2}{2r^2}.$$

Um die Energie des Dipols selbst zu berechnen, machen wir den üblichen Ansatz für die „quasi-elastische“ Kraft:

$$k = \frac{16e^2 l}{\alpha}.$$

Hieraus folgt:

$$\Phi_4 = \frac{16e^2 l^2}{2\alpha} = \frac{16e^2}{2\alpha} \cdot \frac{\alpha^2 \cos^2(pr)}{r^4} = \frac{4e^2 \alpha}{r^6} (2r^2 - s^2).$$

Indem wir diese vier Beträge zusammenfassen und zugleich für  $d$  den Wert  $\sqrt{2}s$  einführen, erhalten wir:

$$(4) \quad \Phi = e^2 \left[ \frac{5,41}{s} - \frac{16}{r} + \frac{4b}{r^5} - \frac{4\alpha}{r^6} (2r^2 - s^2) \right].$$

### § 6. Größe und Gestalt

Aus den zwei Gleichgewichtsbedingungen:  $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{\partial \Phi}{\partial s} = 0$  folgt:

$$(5) \quad 8\alpha s^3 - 5,41 r^6 = 0,$$

$$(6) \quad 4r^5 + 8\alpha r^2 - 5br - 6\alpha s^2 = 0.$$

Wir führen ein körperfestes, rechtwinkliges Koordinatensystem  $\xi \eta \zeta$  ein, dessen  $\zeta$ -Achse mit der Symmetrieachse der Pyramide zusammenfällt. Der Schwerpunkt liegt auf drei-



viertel der Höhe. Die Hauptträgheitsmomente um die Schwerpunktsachsen sind also:

$$(7) \quad I_{\xi} = I_{\eta} = m_{\text{H}} (3r^2 - \frac{1}{2}s^2),$$

$$(8) \quad I_{\zeta} = m_{\text{H}} (2s^2).$$

Die fünf Gleichungen (4) bis (8) enthalten insgesamt die sieben unbekanntes:

$$\Phi, r, s, b, \alpha, I_{\xi}, I_{\zeta}.$$

Wir bestimmen  $I_{\xi}$  und  $I_{\zeta}$  aus den Feinstrukturen der Banden.

#### Berechnung der Trägheitsmomente

Die Bewegung des Pyramidenmodells ist die eines kräftefreien symmetrischen Kreisels, d. h. sie besteht aus einer Rotation um die Symmetrieachse  $\zeta$  und einer Präzession dieser Achse um eine raumfeste Achse  $z$  des gesamten Impulsmoments  $D$ . Es sei  $\vartheta$  der Winkel ( $\zeta z$ ).

Die kinetische Energie der Rotation wird:

$$2T = D^2 \left[ \frac{\sin^2 \vartheta}{I_{\xi}} + \frac{\cos^2 \vartheta}{I_{\zeta}} \right].$$

Wir quanteln in der üblichen Weise das gesamte Impulsmoment und seine Komponente in  $z$ :

$$D = \frac{m h}{2\pi}; \quad D \cos \vartheta = \frac{n h}{2\pi}.$$

Indem wir diese Bedingungen in  $T$  einsetzen, erhalten wir:

$$(9) \quad T = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[ m^2 \frac{1}{I_{\xi}} + n^2 \left( \frac{1}{I_{\zeta}} - \frac{1}{I_{\xi}} \right) \right].$$

In dem Ausdruck (9) ist  $m$  die Quantenzahl der Präzession,  $n$  die der Rotation. Um die Auswahlregeln für diese Quantenzahlen abzuleiten, werden wir hier ein Resultat von § 9 vorwegnehmen. Es wird sich dort zeigen, daß nur solche Schwingungen der Kerne möglich sind, bei welchen das resultierende elektrische Moment, welches allein maßgebend ist für die Ausstrahlung, genau parallel oder senkrecht zu der Symmetrieachse des Modells steht. Wir brauchen deshalb nur diese zwei Schwingungsrichtungen des Momentes zu berücksichtigen.

Nun kann offenbar eine Rotation und eine lineare Schwingung nur dann eine Kombinationsfrequenz ausstrahlen,

wenn die Schwingung eine Komponente senkrecht zu der Rotationsachse besitzt. Daraus folgt sofort, daß die parallele Schwingung nicht mit der Rotation um die  $\zeta$ -Achse kombinieren kann, sondern nur mit der Präzession um  $z$ . Bei der senkrechten Schwingung werden jedoch Rotation und Präzession als Kombinationsschwingungen auftreten, außer in der  $z$ -Komponente, wo die Präzession herausfällt. In die Sprache des Korrespondenzprinzips übertragen heißt das:

Bei der parallelen Schwingung ist:  $\Delta m = \pm 1, \Delta n = 0,$

Bei der senkrechten ist:  $\Delta n = \pm 1, \Delta m = \pm 1$  oder  $0.$

Nun hat Cooley<sup>1)</sup> außer den zwei starken Banden mit  $\Delta\nu = 9,77 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $5,41 \text{ cm}^{-1}$  eine dritte schwache Bande beobachtet, mit dem Linienabstand  $\sim 15,3 \text{ cm}^{-1}$ , also fast genau die Summe der  $\Delta\nu$  der zwei starken Banden. Es liegt nahe, diesen drei  $\Delta\nu$  die drei möglichen Übergänge: in  $m$  allein, in  $n$  allein, in  $m$  und  $n$  parallel, zuzuordnen. Indem wir ferner das Resultat von § 7 vorwegnehmen, und den Übergang in  $m$  der  $3,3 \mu$ -Bande mit  $\Delta\nu = 9,77 \text{ cm}^{-1}$  zuordnen, folgt aus Gleichung (9):

Für die  $3,3 \mu$ -Bande (parallele Schwingung)

$$\Delta m = \pm 1; \quad \Delta n = 0$$

$$\Delta\nu_{\parallel} = \frac{h}{4\pi^2} \frac{1}{I_z} = 9,77 \text{ cm}^{-1}.$$

Für die  $7,7 \mu$ -Bande (senkrechte Schwingung)

$$\Delta n = \pm 1; \quad \Delta m = 0$$

$$\Delta\nu_{\perp} = \frac{h}{4\pi^2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_c} \right) = 5,41 \text{ cm}^{-1}.$$

Wir erhalten:

$$I_z = 5,65 \cdot 10^{-40} \text{ gmcm}^2$$

$$I_c = 3,64 \cdot 10^{-40} \text{ gmcm}^2.$$

Diese Werte ergeben nach den Gleichungen (4) bis (8):

$$r = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad s = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

$$\alpha = 1,34 \cdot 10^{-24}; \quad b = 2,31 \cdot 10^{-32};$$

$$\Phi = -176 \cdot 10^{-13} \text{ erg pro Molekül.}$$

1) J. P. Cooley, a. a. O., S. 82.

2) Aus diesen Dimensionen ist ersichtlich, daß die Kernkonfiguration kein Quadrat sein kann. In qualitativer Übereinstimmung hiermit folgt, daß der kritische Wert von  $\alpha$  (vgl. Anm. S. 176), welcher sich aus Gleichung (5) und (8) mit dem Ansatz  $s \cong \sqrt{2}r$  berechnet nur ungefähr  $0,1 \cdot 10^{-24}$  beträgt.

Wenn wir nun für den Radius des C-Ions den Wert ungefähr  $10^{-8}$  cm annehmen<sup>1)</sup>, dann folgt aus diesen Dimensionen der Kernkonfiguration, daß bei Methan, wie bei  $H_2O$  und  $NH_3$  die H-Kerne sich in dem Innern des C-Ions befinden.<sup>2)</sup> Wenn nämlich der C-Kern und die zwei K-Elektronen als eine Ladung  $+4e$  betrachtet werden, dann muß der Schwerpunkt der acht L-Elektronen im Zeitmittel ungefähr auf halber Höhe der Pyramide liegen, damit der Dipol des ganzen Moleküls Null sei. Man überzeugt sich leicht, daß hierbei die H-Kerne innerhalb der L-Schale des C-Ions zu liegen kommen.

### § 7. Zuordnung der Banden zu den Schwingungsrichtungen

Diese Werte wollen wir nun mit den Beobachtungstatsachen vergleichen und zugleich die Zuordnung der parallelen Schwingung zu der  $3,3 \mu$ -Bande rechtfertigen. Aus dem kinematischen Bilde der Bewegung<sup>3)</sup> können wir zunächst nur folgern:

Bei der parallelen Schwingung ( $\Delta m = \pm 1, \Delta n = 0$ ) ist:

$$|\Delta v_{\parallel}| = \frac{h}{4\pi^2 I_c}$$

Bei der senkrechten Schwingung ( $\Delta n = \pm 1, \Delta m = 0$ ) ist:

$$|\Delta v_{\perp}| = \frac{h}{4\pi^2} \left( \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_{\xi}} \right)$$

Je nachdem wir die zwei beobachteten Linienabstände dem  $\Delta v_{\parallel}$  bzw.  $\Delta v_{\perp}$  zuordnen, bekommen wir andere Wertepaare für  $I_{\xi}$  und  $I_c$  und zwar im ganzen vier Werte, denn wir können bei jeder der beiden Zuordnungen den Ausdruck  $\left( \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_{\xi}} \right)$  positiv oder negativ nehmen. Wir erhalten folgendes Schema:

	$\Delta v_{\parallel}$	$\Delta v_{\perp}$	$I_{\xi}$	$I_c$
1)	+ 9,77	+ 5,41	5,65	3,64
2)	+ 9,77	- 5,41	5,65	12,7
3)	+ 5,41	+ 9,77	10,2	3,64
4)	+ 5,41	- 9,77	10,2	- 12,7

Die Wahl 4) können wir sofort ausschließen, da sie zu einem negativen Werte von  $I_c$  führt. Unter den übrigen drei Werte-

1) Vgl. H. Grimm, a. a. O.

2) Vgl. S. 173.

3) Vgl. S. 182.

paaren können wir nicht a priori entscheiden. Wir müssen vielmehr diese Werte nacheinander in das Gleichungssystem (4) bis (8) einsetzen und für jedes die entsprechenden Werte von  $r$ ,  $s$ ,  $\alpha$ ,  $b$  und  $\Phi$  berechnen, worauf wir durch Vergleich mit den empirischen Daten unsere Wahl treffen werden. Wir bekommen folgende Resultate:

	$I_z$ (in $10^{-40}$ gmcm <sup>2</sup> )	$I_c$	$r$ (in $10^{-8}$ cm)	$s$	$\alpha$ $10^{-24}$	$b$ $10^{-32}$	$\Phi$ in $10^{-12}$ erg pro Molekül
1)	5,65	3,64	1,15	1,05	1,34	2,31	- 176
2)	5,65	12,7	1,34	1,96	0,506	1,88	- 166
3)	10,2	3,64	1,50	1,05	6,52	13,92	- 185

Aus den empirischen Daten können wir folgendes entnehmen:

a)  $r$  und  $s$ . Nach Grimm sind die H-Kerne bei  $\text{CH}_4$  innerhalb der Oberfläche des „Pseudoatoms“ dessen Radius ungefähr  $1 \text{ \AA}$  ist. Demnach wäre 1) der beste Wert.

b)  $\alpha$ . Der Wert von  $\alpha$  für  $\text{CH}_4$  aus der Molrefraktion  $R = 6,55$  nach der Formel:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot R$$

berechnet, ist  $\alpha = 2,59 \cdot 10^{-24}$ . Diese Polarisierbarkeit muß im wesentlichen von dem C-Ion herrühren, dürfte also nicht viel von dem obigen  $\alpha$  des Ions abweichen.

Ferner können wir den Wert der Polarisierbarkeit kontrollieren an der Tatsache, daß das  $\text{CH}_4$ -Molekül keinen permanenten Dipol besitzt. Dies bedeutet, daß der Moleküldipol, welcher aus dem C-Ion und den vier H-Ionen gebildet wird, genau kompensiert werden muß von dem Ionendipol, welchen die H-Ionen in dem deformierbaren C-Ion induzieren. Den Wert von  $\alpha$ , d. h. der Dipol pro Einheit der induzierenden Feldstärke, welcher nötig ist, um diese Kompensation zu erzielen, können wir leicht berechnen, indem wir das Feld der vier H-Kerne als ein homogenes Feld am Orte des C-Ions betrachten; eine allerdings grobe Annäherung, die jedoch für unsere Zwecke genügt. Wir erhalten für die drei Fälle die Werte<sup>1)</sup>:

1) Die Gleichung:

$$\alpha_0 = \frac{p}{\mathcal{E}} = \frac{4e r \cos(rp)}{4e/r^2 \cos(rp)}$$

$$\alpha_0 = \begin{matrix} 1) & 2) & 3) \\ 1,52^1) & 2,40 & 3,36 \cdot 10^{-24}. \end{matrix}$$

Beide Kontrollen geben die beste Übereinstimmung für 1).

c)  $\Phi$ . Den Wert der Energie können wir durch folgenden Kreisprozeß bestimmen:

$$\Phi + Q + 2D + 4J + E + B = 0;$$

wo:

$B$ = Bildungswärme des $\text{CH}_4$ aus $\text{H}_2$ u. festem C = $-19^2$ ) Kcal pro Mol	
$Q$ = Verdampfungswärme des C	= 168 " " "
$D$ = Dissoziationswärme von $\text{H}_2$	= 79 " " "
$J$ = Ionisationswärme von H	= 312 " " "
$E$ = Elektronenaffinität des C	= 0 bis 1070 " " "
$\Phi$ = Elektrostatistische Energie	= $-1590$ bis $-2660$ " " "

Den Wert der Elektronenaffinität können wir nicht empirisch bestimmen, da das  $\text{C}^{4-}$ -Ion natürlich instabil wäre und nicht beobachtet werden kann. Auch liegen keine Daten vor, woraus der Wert indirekt abgeleitet werden könnte. Da aber sicherlich positive Arbeit benötigt wird, um das C-Atom vierfach aufzuladen, können wir als unteren Wert für  $E$  Null setzen. Als oberen Wert berechnen wir die Arbeit, welche benötigt wird, um vier Elektronen aus unendlichem Abstände auf einer geometrischen Kugel von dem Radius des  $\text{CH}_4$ -Moleküls in symmetrischer (Tetraeder) Anordnung zu bringen, da wir bestimmt behaupten können, daß das Vorhandensein des C-Atoms im Mittelpunkt dieser Kugel den Betrag der so berechneten Arbeit verringern wird.

Die Schwankung in dem Werte von  $\Phi$  ist leider recht groß, doch können wir trotzdem die Größenordnung mit

könnten wir als sechste Gleichung zu dem Gleichungssystem (4) bis (8) hinzunehmen, so daß von den sieben Unbekannten nur noch eine empirisch zu bestimmen wäre. Wir haben es jedoch vorgezogen, wegen der groben Annäherung, welche diese Gleichung enthält, beide Trägheitsmomente empirisch zu bestimmen.

1) Durch die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen diesem Werte von  $\alpha_0$  und dem berechneten  $\alpha$ -Wert der Pyramide ist der Beweis erbracht, daß der starke Dipol der Ionenkonfiguration bei einem durchaus plausiblen Werte von  $\alpha$  tatsächlich durch den induzierten Dipol des C-Ions kompensiert werden kann, so daß der resultierende Dipol jedenfalls sehr klein wird, wie es die Beobachtungen verlangen.

2) Vgl. Landolt und Börnstein, Tabellen.

Sicherheit bestimmen. In erg pro Molekül sind die Extremwerte:

$$\Phi = (-110 \text{ bis } -184) \cdot 10^{-12} \text{ erg pro Molekül.}$$

Es läßt sich hieraus keine Entscheidung für eine der drei berechneten  $\Phi$ -Werte treffen. Aus der Gesamtheit all der oben angegebenen Daten können wir jedoch bestimmt die Wahl 1) als die wahrscheinlichste erklären.

Es sind also  $I_z$  und  $I_c$ , und demnach  $\Delta v_{\parallel}$  und  $\Delta v_{\perp}$  eindeutig bestimmt und zwar so, daß  $\Delta v_{\parallel}$  gleich  $9,77 \text{ cm}^{-1}$  (dem Linienabstande der  $3,3 \mu$ -Bande) ist. Dies bedeutet aber, daß die  $3,3 \mu$ -Bande von der parallelen Schwingung, die  $7,7 \mu$ -Bande von der senkrechten Schwingung erzeugt wird, wie wir es in § 6 vorausgesetzt hatten.

#### § 8. Vergleich der Stabilität von Tetraeder und Pyramide

Aus den zwei Potentialausdrücken (1) und (4) ist ersichtlich, daß man bei gegebenem  $r$ ,  $s$  und  $\alpha$  beide Ausdrücke in die Form bringen kann:

$$\Phi = P + Qb.$$

Indem wir in beiden Fällen die entsprechenden Werte einführen, erhalten wir für das Tetraeder:

$$10^{12} \cdot \Phi_T = -246 + 47,5b \cdot 10^{32},$$

für die Pyramide:

$$10^{12} \cdot \Phi_P = -280 + 45,4b \cdot 10^{32}.$$

Da  $b$  als eine Konstante des C-Ions definiert worden ist, sollte sie bei beiden Formen des Moleküls nahezu denselben Wert haben.<sup>1)</sup> Aus den beiden Ausdrücken für  $\Phi_T$  und  $\Phi_P$  folgt, daß für alle möglichen Werte von  $b$  ( $b < 0$  kommt nicht in Betracht) die Pyramide stabiler ist als das Tetraeder. Die Zahlenwerte bei  $b = 2,31 \cdot 10^{-32}$  sind:

$$\Phi_T = -136 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül,}$$

$$\Phi_P = -175 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül.}$$

Der Unterschied ist, wie man sieht, nicht sehr groß und man darf diesem Resultat keine entscheidende Bedeutung zumessen.

1) Der Einfluß der Deformation bei der Pyramide ist in dem  $\alpha$ -Glied berücksichtigt.

Die Stabilität des Pyramidenmodells werden wir beweisen, indem wir zeigen, daß es kleine Schwingungen um seine Ruhelage ausführen kann.

### § 9. Die Eigenschwingungen des Pyramidenmodells

Soweit haben wir aus den Daten der Bandenspektren nur die Feinstrukturabstände benutzt, um die Ergebnisse unserer Annahmen zu prüfen. Es liegt natürlich nahe, auch die absoluten Werte der Schwingungsfrequenzen, welche der Mitte der Banden entsprechen, mit den berechneten Eigenfrequenzen zu vergleichen. Eine gute quantitative Übereinstimmung können wir dabei nicht erwarten, denn unsere Annahmen über die Art der Bindungskräfte sind nicht hinreichend, um die Frequenzen, welche stark von den Einzelheiten dieser Kräfte abhängen, richtig wiederzugeben. Dies gilt in erhöhtem Maße für den Fall der eindringenden H-Kerne, wo, wie wir später zeigen werden, insbesondere der Ansatz für das Abstoßungsglied Gleichung (4) nicht mehr den Tatsachen entspricht.

Wir führen jedoch die Berechnung der Eigenfrequenzen hier durch, teils, um die qualitativen Eigenschaften (Schwingungsrichtungen, relative Intensitäten) zu ermitteln, teils, um zu zeigen, daß unsere Annahmen jedenfalls die richtige Größenordnung ergeben.

Das Methanmolekül ist nach unseren Annahmen ein System von fünf Massenpunkten, welche kleine Schwingungen um eine Ruhelage ausführen. Von den 15 Bewegungsmöglichkeiten schalten wir sofort die sechs der Translation und Rotation aus, d. h. wir beschränken uns auf solche Bewegungen, wobei Gesamtimpuls und Drehimpuls gleich Null sind. Durch die Symmetrie des Modells wird die Zahl der Freiheitsgrade weiter reduziert, so daß, wie wir zeigen werden, nur noch vier Eigenschwingungen übrig bleiben, von denen ferner einige unter besonderen Umständen inaktiv werden können.

Wir gewinnen die möglichen Schwingungsformen aus den allgemeinen Sätzen, welche für ein Punktsystem mit einer Symmetrieebene gelten<sup>1)</sup>:

1) Vgl. z. B. C. J. Brester, *Krystalsymmetrie und Reststrahlen*, Diss. Utrecht 1923, S. 11—18, auch S. 41; vgl. auch: Brester, *Ztschr. f. Phys.* **24**, S. 324. 1924.

Es sind nur solche Schwingungen möglich, bei denen alle drei Komponenten entweder symmetrisch oder antisymmetrisch (d. h. spiegelbildlich zur Symmetrieebene oder spiegelbildlich mit Vorzeichenumkehr) gerichtet sind. Insbesondere schwingen Punkte in der Ebene entweder ganz in der Ebene oder senkrecht dazu.

*Bei schwingenden Punktladungen steht das resultierende elektrische Moment entweder parallel oder senkrecht zu der Symmetrieebene.*

Wir wenden diese Sätze auf unser Modell an, wobei wir beachten, daß hier vier Symmetrieebenen vorhanden sind, nämlich die vier Ebenen durch die Symmetrieachse, welche die Basis in den Diagonalen bzw. parallel zu den Seiten schneiden. Es genügt für unsere Zwecke, zwei dieser Ebenen zu betrachten, wobei es, wie wir zeigen werden, bei den symmetrischen Schwingungen gleichgültig ist, welches Paar wir wählen. Bei den antisymmetrischen Schwingungen kann nur eine der Ebenen als die „Antisymmetrieebene“ betrachtet werden, da es offenbar unmöglich ist, daß eine Bewegung zu zwei nichtparallelen Ebenen zugleich antisymmetrisch erfolgt.

In der folgenden Diskussion heiße „nach oben“ stets die Richtung parallel  $\zeta$  von den H- zu den C-Ionen gerichtet, „nach außen“ die radiale Richtung senkrecht von der  $\zeta$ -Achse weg.

Wir betrachten zuerst die symmetrischen Schwingungen, wobei wir die zwei Ebenen parallel zu den Seiten der Basis als Symmetrieebene wählen. Hier kann der C-Kern den Symmetriebedingungen nur dadurch genügen, daß er ganz in der  $\zeta$ -Achse schwingt. Damit der Gesamtimpuls erhalten bleibt, müssen die vier H-Kerne zusammen eine synchrone Schwingung ausführen, deren  $\zeta$ -Komponente stets im entgegengesetzten Sinne ist zu der des C-Kernes und zwar mit dreifacher Amplitude, da die H-Kerne zusammen ein Drittel der Masse des C-Kernes besitzen. Die Schwingungen der H-Kerne können aber auch Komponenten senkrecht zur  $\zeta$ -Achse haben, falls dieselben in bezug auf beide Symmetrieebenen spiegelbildlich sind d. h. identisch in Phase und Amplitude. Sie werden also ganz in der  $\xi - \zeta$ - bzw.  $\eta - \zeta$ -Ebene erfolgen. Dasselbe Resultat hätten wir sofort gewonnen, wenn wir



letztere Ebenen als Symmetrieebenen genommen hätten, da, wie oben bemerkt, bei den symmetrischen Schwingungen Punkte in der Symmetrieebene ganz in dieser Ebene bleiben. Da diese senkrechten Komponenten alle zugleich nach außen bzw. nach innen erfolgen, bleiben Gesamtimpuls und Drehimpuls erhalten.

Jeder der H-Kerne hat demnach zwei Freiheitsgrade. Seine Bewegung ist ferner mit denen der anderen H-Kerne und der des C-Kerns durch Symmetrie und Impulssätze, wie wir oben sahen, derart gekoppelt, daß die fünf Kerne zusammen nur zwei Freiheitsgrade besitzen und demnach zusammen zwei Schwingungsfrequenzen haben. Führen die H-Kerne diese zwei nichtkommensurablen Schwingungen zugleich aus, so ist

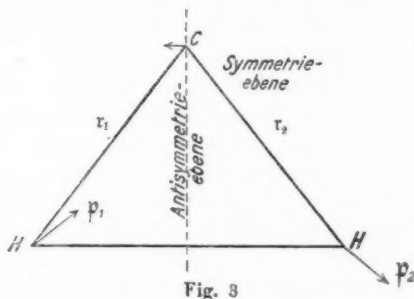


Fig. 3

das kinematische Bild der Bahnen eine nichtschließende Lissajoufigur. Die Bahn des C-Kerns ist die Projektion dieser Figur auf die  $\zeta$ -Achse aber im entgegengesetzten Sinne und in einem dreifach kleineren Maßstabe.

Bei den soeben beschriebenen Schwingungen ist das resultierende elektrische Moment, welches natürlich allein maßgebend ist, für die Ausstrahlung, stets in der  $\zeta$ -Richtung, d. h. in der Symmetrieachse der Pyramide. Es ist dies also die Bewegung, welche wir in § 6 als die „parallele Schwingung“ bezeichnet haben.

Zur Beschreibung der antisymmetrischen Schwingungen wählen wir eine der Ebenen parallel zu den Seiten der Basis als die Antisymmetrieebene; die dazu senkrechte ist dann eine Symmetrieebene. Wir betrachten die Pyramide senkrecht zu letzterer (Fig. 3).

Es sei die Elongation des C-Kerns nach links. Damit der Gesamtimpuls Null sei, müssen die Bewegungen der H-Kerne Komponenten nach rechts besitzen, werden aber im allgemeinen auch Komponenten nach außen und oben bzw. nach innen und unten aufweisen. Die Impulse der zwei linken bzw. der zwei rechten Kerne können wir zu einem Vektor  $p_1$  bzw.  $p_2$  in der Symmetrieebene zusammenfassen. (Vgl. Fig. 3.) Es seien  $r_1$  und  $r_2$  die Vektoren zu den Angriffspunkten der Impulse  $p_1$  und  $p_2$  in bezug auf eine Momentachse senkrecht zu der Symmetrieebene durch C. Dann muß bei der Bewegung gelten:

$$[r_1, p_1] + [r_2, p_2] = 0.$$

Da wegen der antisymmetrischen Lage der Vektoren die zwei Glieder sich nicht kompensieren können, muß jedes für sich gleich Null sein, d. h.  $p_1$  und  $p_2$  liegen in den Richtungen  $r_1$  und  $r_2$ . Hieraus können wir schließen: Die H-Kerne bewegen sich ganz in den zwei Seitenflächen der Pyramide, welche senkrecht zu der Symmetrieebene stehen. Wir haben hier, wie bei den symmetrischen Schwingungen, wieder eine ebene Bewegung und die fünf Kerne sind wieder durch Impuls- und Symmetriesätze gekoppelt, so daß alle zusammen nur zwei Freiheitsgrade besitzen.

Bei diesen antisymmetrischen Schwingungen ist das resultierende elektrische Moment stets senkrecht zu der Symmetrieachse der Pyramide. Dies ist also die Bewegung, welche wir in § 6 die „senkrechte Schwingung“ genannt haben.

Wir haben also durch Symmetriebetrachtungen und Anwendung der Impulssätze das gegebene Problem mit 15 Freiheitsgraden reduziert auf zwei getrennte Probleme mit je zwei Freiheitsgraden.

#### § 10. Die symmetrischen Frequenzen

Zur Beschreibung der symmetrischen Bewegungen wählen wir die folgenden zwei Koordinaten:

$q_1$ : die radiale Elongation der H-Kerne nach außen und senkrecht zu  $\zeta$ .

$q_2$ : die  $\zeta$ -Elongation nach oben.

Wegen des Impulssatzes ist dann die Elongation des C-Kerns gleich  $-\frac{1}{2}q_2$ .

Die kinetische und potentielle Energie schreiben wir in der Form:

$$2T = a_{11} \dot{q}_1^2 + 2a_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + a_{22} \dot{q}_2^2,$$

$$2\Phi = b_{11} q_1^2 + 2b_{12} q_1 q_2 + b_{22} q_2^2,$$

wo die  $a_{ik}$  Funktionen der Massen, die  $b_{ik}$  die zweiten Ableitungen von  $\Phi$  in der Gleichgewichtslage sind.

Da  $q_1$  und  $q_2$  orthogonal sind, folgt:

$$a_{12} = 0,$$

und wir erhalten, indem wir (12) und (13) in die Lagrange'sche Bewegungsgleichung einführen:

$$(10) \quad \begin{cases} a_{11} \ddot{q}_1 + b_{11} q_1 + b_{12} q_2 = 0, \\ a_{22} \ddot{q}_2 + b_{12} q_1 + b_{22} q_2 = 0. \end{cases}$$

Aus dem Ansatz:

$$(11) \quad q_1 = A_1 e^{\omega t}; \quad q_2 = A_2 e^{\omega t}$$

folgt:

$$(12) \quad \begin{cases} A_1 (a_{11} \omega^2 + b_{11}) + A_2 b_{12} = 0 \\ A_1 b_{12} + A_2 (a_{22} \omega^2 + b_{22}) = 0 \end{cases}$$

und die Werte von  $\omega^2$  bestimmen sich aus den Gleichungen:

$$(13) \quad \begin{vmatrix} a_{11} \omega^2 + b_{11} & b_{12} \\ b_{12} & a_{22} \omega^2 + b_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

Aus:

$$2T = 4m_H (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + 12m_H (1/3 q_2^2)$$

folgt:

$$(14) \quad \begin{cases} a_{11} = 6,60 \times 10^{-24}, \\ a_{22} = 8,80 \times 10^{-24}. \end{cases}$$

Die  $b_{ik}$  schreiben wir als Funktionen der zweiten Ableitungen von  $\Phi$  nach  $r$  und  $s$  und den Ableitungen der  $r$  und  $s$  nach den  $q_i$ :

$$(15) \quad b_{ik} = \Phi_{q_i q_k} = \Phi_{rr} r_{q_i} r_{q_k} + \Phi_{rs} (r_{q_i} s_{q_k} + r_{q_k} s_{q_i}) + \Phi_{ss} s_{q_i} s_{q_k}.$$

Aus Gleichung (4) folgt:

$$(16) \quad \begin{cases} \Phi_{rr} = e^2 \left[ \frac{-32}{r^3} + \frac{120b}{r^7} - \frac{160\alpha}{r^6} + \frac{168\alpha s^2}{r^6} \right] \\ \Phi_{ss} = e^2 \left[ \frac{10,8}{s^3} + \frac{8\alpha}{r^6} \right]; \quad \Phi_{rs} = e^2 \left[ \frac{-48\alpha s}{r^7} \right]. \end{cases}$$

Aus der Geometrie des Modells (vgl. Fig. 2) folgt:

$$(17) \quad r_{q_1} = \sin \frac{\delta}{2}; \quad r_{q_2} = -\frac{4}{3} \cos \frac{\delta}{2}; \quad s_{q_1} = \sqrt{2}; \quad s_{q_2} = 0.$$

Wir setzen die in § 6 berechneten Werte:

$$r = 1,15 \cdot 10^{-8}; \quad s = 1,05 \cdot 10^{-8}; \quad \alpha = 1,34 \cdot 10^{-24}; \quad b = 2,31 \cdot 10^{-32}$$

in (16) und (17) ein und erhalten:

$$(18) \quad \Phi_{rr} = 16,9 \cdot 10^6; \quad \Phi_{ss} = 3,22 \cdot 10^6; \quad \Phi_{rs} = -5,85 \cdot 10^6;$$

$$(19) \quad r_{q_1} = 0,645; \quad r_{q_2} = -1,02; \quad s_{q_1} = \sqrt{2}; \quad s_{q_2} = 0.$$

Aus diesen Werten folgt nach (15):

$$(20) \quad b_{11} = 2,82 \cdot 10^6; \quad b_{12} = -2,67 \cdot 10^6; \quad b_{22} = 17,6 \cdot 10^6.$$

Die Werte von  $a_{ik}$  und  $b_{ik}$  aus (14) und (20) setzen wir nun in (13) ein und erhalten für  $\omega^2$  die zwei Werte:

$$(21) \quad \omega_1^2 = -2,07 \cdot 10^{30}; \quad \omega_2^2 = -0,35 \cdot 10^{30}.$$

Die Werte von  $\omega$  sind also imaginär, was nach dem Ansatz (11) die Existenz von kleinen Schwingungen um die

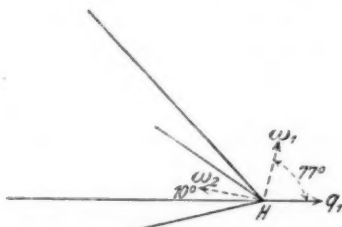


Fig. 4

Ruhelage und somit die Stabilität gegen die Verrückungen  $q_1$  und  $q_2$  sichert.

Die entsprechenden Wellenlängen sind:

$$\lambda_1 = 1,31 \mu; \quad \lambda_2 = 3,1 \mu.$$

Die in (21) berechneten Werte von  $\omega^2$  setzen wir nun in (12) ein, um die Amplitudenverhältnisse zu bestimmen. Es ist:

$$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)_{\omega_1} = 4,45; \quad \vartheta_1 = 77^\circ$$

$$\operatorname{tg} \vartheta_2 = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)_{\omega_2} = -0,184; \quad \vartheta_2 = 170^\circ$$

(vgl. Fig. 4).

Diese Resultate werden wir in § 12 mit den Beobachtungen vergleichen.

## § 11. Die antisymmetrischen Frequenzen

In § 9 wurde der Beweis erbracht, daß die antisymmetrischen Schwingungen der H-Kerne ganz in zwei Seitenflächen der Pyramide ( $E_{13}$  und  $E_{34}$  Fig. 5) erfolgen. Wir wählen deshalb zur Beschreibung dieser Bewegungen folgende zwei Koordinaten:

$q_3$ : Die Elongation der H-Kerne in der  $s$ -Richtung, nach außen für die Kerne in  $E_{13}$ , nach innen für jene in  $E_{34}$ .

$q_4$ : Die Elongation der H-Kerne senkrecht zu  $s$ , nach oben in  $E_{13}$ , nach unten in  $E_{34}$ .

Die Elongation des C-Kerns ist dann

$$-\frac{1}{3} q_4 \sin \frac{\psi}{2},$$

wo  $\psi/2$  der halbe Winkel zwischen  $E_{13}$  und  $E_{34}$  ist.

Die kinetische und potentielle Energie schreiben wir in der Form:

$$2T = a_{33} \dot{q}_3^2 + 2a_{34} \dot{q}_3 \dot{q}_4 + a_{44} \dot{q}_4^2,$$

$$2\Phi = b_{33} q_3^2 + 2b_{34} q_3 q_4 + b_{44} q_4^2.$$

Aus elementaren Betrachtungen folgt:

$$2T = 4m_H (\dot{q}_3^2 + \dot{q}_4^2) + 12m_H \left( \frac{1}{3} \dot{q}_4 \sin \frac{\psi}{2} \right)^2$$

und, da  $\sin \frac{\psi}{2} = 0,52$ :

$$(22) \quad \begin{cases} a_{33} = 4m_H = 6,60 \cdot 10^{-24}; & a_{34} = 0, \\ a_{44} = \left( 4 + \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\psi}{2} \right) m_H = 7,19 \cdot 10^{-24}. \end{cases}$$

Die  $b_{ik}$  ( $i = 3,4$ ;  $k = 3,4$ ) können wir wieder in der Form (15) schreiben, wobei das Vorzeichen der  $r_{q_i}$  und  $s_{q_i}$  beachtet werden muß. Man überzeugt sich leicht, daß bei allen vier  $q_3$  und  $q_4$  dieselben Vorzeichen herauskommen, so daß die Ableitung von  $\Phi$  nach den vier  $q_3$ ,  $q_4$  das vierfache der Ableitung nach den einzelnen  $q_3$ ,  $q_4$  beträgt, wie es sein muß.

Aus der Geometrie des Modells (Fig. 5) folgt:

$$(23) \quad \begin{cases} r_{q_3} = \pm \sin \frac{\varphi}{2}; & s_{q_3} = \pm 1, \\ r_{q_4} = \mp \cos \frac{\varphi}{2} \left( 1 + \frac{1}{3} \sin^2 \frac{\psi}{2} \right); & s_{q_4} = \mp \sin \frac{\psi}{2}. \end{cases}$$

Indem wir die in § 6 berechneten Werte:

$$r = 1,15 \cdot 10^{-8}, \quad s = 1,05 \cdot 10^{-8}$$

einsetzen, erhalten wir:

$$(23') \quad \begin{cases} r_{q_2} = \pm 0,456; & s_{q_2} = \pm 1, \\ r_{q_4} = \mp 0,970; & s_{q_4} = \mp 0,515. \end{cases}$$

Die Werte der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach  $r$  und  $s$  haben wir in § 10 (Gleichung (18)) bereits berechnet. Indem wir die Werte von (18) und (23') in (15) einführen, erhalten wir:

$$(24) \quad b_{33} = 1,40 \cdot 10^6; \quad b_{34} = -2,13 \cdot 10^6; \quad b_{44} = 10,93 \cdot 10^6.$$

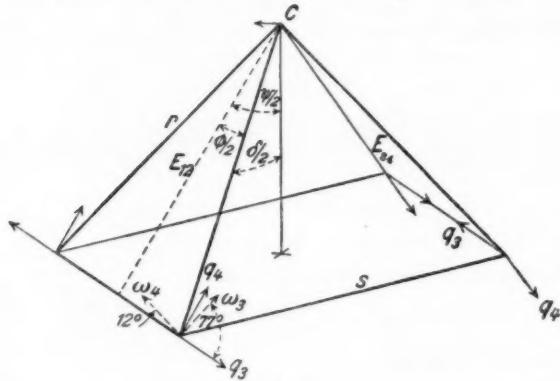


Fig. 5

Die Werte von  $a_{ik}$  und  $b_{ik}$  aus (22) und (24) setzen wir in (13) ein und erhalten für  $\omega^2$ :

$$\omega_3^2 = -1,59 \cdot 10^{30}; \quad \omega_4^2 = -0,141 \cdot 10^{30}$$

und die entsprechenden Wellenlängen:

$$\lambda_3 = 1,49 \mu; \quad \lambda_4 = 5,01 \mu.$$

Hier sind wieder die  $\omega$ -Werte imaginär, das Modell also auch bei den unsymmetrischen Schwingungen stabil.

Durch Einsetzen in (12) folgt:

$$\operatorname{tg} \vartheta_3 = \left( \frac{A_4}{A_3} \right)_{\omega_3} = 4,34; \quad \vartheta_3 = 77^\circ,$$

$$\operatorname{tg} \vartheta_4 = \left( \frac{A_4}{A_3} \right)_{\omega_4} = -2,15; \quad \vartheta_4 = 168^\circ.$$

Diese Richtung der Normalkoordinaten sind in Fig. 5 punktiert gezeigt.

## § 12. Vergleich mit den Beobachtungen; Berechnung der Intensitäten

Um die vier berechneten Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 1,31 \mu; \quad \lambda_2 = 3,18 \mu; \quad \lambda_3 = 1,49 \mu; \quad \lambda_4 = 5,01 \mu$$

den zwei beobachteten Werten:

$$\lambda_{1,2} = 3,31 \mu; \quad \lambda_{3,4} = 7,7 \mu$$

zuzuordnen, wollen wir die Intensitätsverhältnisse zu Hilfe nehmen.

Wir betrachten den Fall der Absorption in einem kalten Gas, wo im wesentlichen nur der Quantenübergang vom nullten zum ersten Quantenzustand der Kernschwingungen in Betracht kommt.

Die Energien der vier Eigenschwingungen verhalten sich dann wie ihre Frequenzen  $\omega$  und wegen:

$$\text{Energie} \sim \omega^2 A^2 \sim \omega \quad \text{ist} \quad A^2 \sim \frac{1}{\omega}.$$

Die absorbierte Intensität ist proportional dem Beschleunigungsquadrat also  $\sim \omega^4 A^2 \sim \omega^3$ .

Für die Absorption ist jedoch nicht die ganze Amplitude maßgebend, sondern nur die Komponente in der Richtung des resultierenden elektrischen Momentes. Wir müssen deshalb bei  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  noch den Faktor  $\sin^2 \vartheta$ , bei  $\lambda_3$  und  $\lambda_4$  den Faktor  $\sin^2 \vartheta \sin^2 \psi$  hinzunehmen. Wir stellen die so berechneten Intensitäten mit den beobachteten und berechneten Wellenlängen zusammen:

	Symmetrisch:		Antisymmetrisch:	
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$
$\lambda$ Berechn. . . . .	1,31 $\mu$	3,18 $\mu$	1,49 $\mu$	5,01 $\mu$
$\lambda$ Beob. . . . .		3,31 $\mu$	7,7 $\mu$	
Intens. . . . .	100	0,22	18	0,02

Wesentlich bei diesem Ergebnis ist, daß bei beiden Arten von Schwingungen eine der Frequenzen mit fast verschwindender Intensität auftritt, wodurch die Tatsache, daß nur je eine Wellenlänge beobachtet wird, ihre Erklärung finden dürfte. Diesem Ergebnis dürfen wir jedoch wegen der schlechten quantitativen Übereinstimmung der Wellenlängen nicht zu viel Vertrauen beilegen. Immerhin folgt daraus der allgemeine Schluß, daß eine relativ sehr schwache Bande nicht immer als

Kombination- oder Oberschwingung gedeutet werden darf. Denn die vier berechneten Wellenlängen entstehen alle aus Grundschwingungen; die großen Intensitätsunterschiede sind hauptsächlich durch die Unterschiede in den Schwingungsrichtungen bedingt. Man erkennt hieraus, daß bei mehratomigen Molekülen eine genaue Untersuchung dieser Schwingungsrichtungen notwendig ist für die Interpretation der Banden.

Daß die berechneten Frequenzen zu groß herauskommen, führen wir auf das Eindringen der H-Ionen in das Innere des C-Ions zurück.<sup>1)</sup>

## II. Teil

### Methanmodelle mit positiver Punktladung und negativer Volumenladung

#### § 13. Einleitung

Aus den Angaben von § 6 folgt, daß bei Methan die Ruhelage der H-Kerne sich innerhalb des C-Ions befindet.

Daß ganz allgemein bei Molekülen von dem Typ  $X H_n$  dies Eindringen der H-Kerne vorkommen wird, ist sofort plausibel, wenn man das Abstoßungsglied des Potentialausdruckes rein elektrostatisch deutet. Denn sobald das herangezogene positive Ion aus einem Kern allein besteht, kann die Abstoßung nur von dem Kern des negativen Ions herühren; eine Gleichgewichtslage ist deshalb nur dann möglich, wenn ein Teil der Elektronen des negativen Ions den herangezogenen Kern umgibt.

Im Sinne dieser Anschauung betrachten wir nun die Ionen nicht mehr als Punktladungen und Dipole; wir berücksichtigen vielmehr die räumliche Ausdehnung der negativen Ladung. Die Verteilung dieser Ladung und die Form des Volumens lassen sich natürlich nicht genau berechnen, sondern müßten letzten Endes empirisch bestimmt werden. Um ein mathematisch scharf definiertes Problem zu erhalten, werden wir zunächst eine gleichmäßige, kugelförmige Volumenladung postulieren. Es wird sich zeigen, daß dieser allereinfachste Ansatz, bei dem nunmehr ein einziger Parameter (Radius der Elektronenkugel) eingeht, gute Übereinstimmung mit der Erfahrung gibt.

1) Vgl. § 6 und F. Hund, a. a. O. S. 105.



## § 14. Das symmetrische Tetraeder

Das C-Ion bestehe aus einem  $+6e$  geladenen Kern symmetrisch umgeben von einer  $-10e$  Volumenladung, gleichmäßig verteilt innerhalb einer Kugel vom Radius  $R$ .

Wir berechnen die Arbeit, welche geleistet werden muß, um die 4 H-Kerne an den Ecken eines Tetraeders symmetrisch um den C-Kern anzuordnen.

Es sei  $\Phi_1$  der Bruchteil dieser Arbeit, welcher zwischen den H-Kernen und der Volumenladung geleistet wird,  $\Phi_2$  der zwischen H-Kernen und C-Kern,  $\Phi_3$  der zwischen den H-Kernen gegeneinander.

Der Abstand von dem C-Kern zu den H-Kernen sei  $r$ , der Abstand zweier H-Kerne sei  $s$ .

Es ist also

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= 40 e^2 \int_{\infty}^R \frac{dr}{r^2} + \frac{40 e^2}{R^3} \int_R^r r dr \\ &= \frac{-40 e^2}{R} + \frac{20 e^2}{R^3} (r^2 - R^2) = \frac{-60 e^2}{R} + \frac{20 e^2 r^2}{R^3}\end{aligned}$$

$$\Phi_2 = \frac{24 e^2}{r}; \quad \Phi_3 = \frac{6 e^2}{s} = \frac{6 e^2}{\sqrt{\frac{3}{8}} r} = \frac{3,68 e^2}{r}$$

$$(25) \quad \Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 = e^2 \left[ \frac{-60}{R} + \frac{20 r^2}{R^3} + \frac{27,68}{r} \right].$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung:  $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$  folgt:

$$40 r^3 = 27,68 R^3; \quad r = 0,886 R.$$

Wenn wir versuchsweise den Wert aus den Bandenspektren<sup>1)</sup>  $r = 1,14 \cdot 10^{-8}$  cm einsetzen, folgt:

$$R = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad \Phi = -228 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül.}$$

## § 15. Die symmetrische Pyramide. Größe, Form, Energie

Hier denken wir uns die vier H-Kerne so herangezogen, daß sie den C-Kern aus der Mitte der Elektronenkugel verschieben und sich schließlich in einem Quadrat gegenüber dem C-Kern anordnen. Wir denken uns die Arbeit in zwei Teile gespalten, erst die Bindung der H-Kerne durch das starre C-Ion, dann die Verschiebung des C-Kerns (Polarisation). Es

1) Vgl. S. 178.

sei  $\Phi_1$  der Bruchteil dieser Arbeit zwischen den H-Kernen und der Volumenladung,  $\Phi_2$  zwischen den H-Kernen und dem C-Kern,  $\Phi_3$  zwischen den H-Kernen selbst und  $\Phi_4$  die bei der Verschiebung des C-Kernes zu leistende Arbeit.

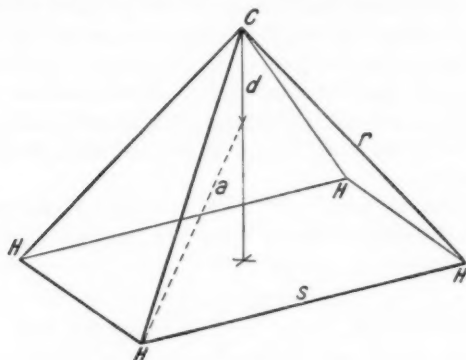


Fig. 6

Es sei  $r$  der Abstand  $H$  zu  $C$ ,  $s$  der Abstand zweier benachbarter  $H$ ,  $a$  der Abstand der  $H$ -Kerne von der Mitte der Elektronenkugel und  $d$  die Verschiebung des  $C$ -Kernes. (Vgl. Fig. 6.) Wir finden:

$$\Phi_1 = \frac{-60 e^2}{R} + \frac{20 e^2 a^2}{R^2}; \quad \Phi_2 = \frac{24 e^2}{a},$$

$$\Phi_3 = \frac{4 e^2}{s} + \frac{2 e^2}{\sqrt{2} s} = \frac{5,41 e^2}{s},$$

$$\Phi_4 = \frac{60 e^2}{R^3} \int_0^d \rho d\rho - 24 e^2 \int_a^r \frac{d\rho}{\rho} = \frac{30 e^2 d^2}{R^3} + 24 e^2 \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right).$$

Die gesamte potentielle Energie ist deshalb:

$$\Phi = e^2 \left[ \frac{-60}{R} + \frac{20 a^2}{R^2} + \frac{24}{a} + \frac{5,41}{s} + \frac{30 d^2}{R^3} + \frac{24}{r} - \frac{24}{a} \right].$$

Von den vier Variablen  $r$ ,  $s$ ,  $a$  und  $d$  sind nur drei unabhängig, denn es gilt:

$$a^2 = r^2 + d^2 - 2d\sqrt{r^2 - \frac{1}{2}s^2}.$$

Wir eliminieren  $a$  und schreiben:

$$(26) \Phi = e^2 \left[ \frac{-60}{R} + \frac{50 d^2}{R^3} + \frac{20 r^2}{R^2} + \frac{24}{r} + \frac{5,41}{s} - \frac{40 d \sqrt{r^2 - \frac{1}{2}s^2}}{R^2} \right].$$

Aus den drei Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{\partial \Phi}{\partial s} = \frac{\partial \Phi}{\partial d} = 0,$$

folgt:

$$(27) \quad 5 r^3 \left( 1 - \frac{d}{\sqrt{r^2 - 1/2 s^2}} \right) - 3 R^3 = 0,$$

$$(28) \quad 5,41 R^3 - 20 s^3 \frac{d}{\sqrt{r^2 - 1/2 s^2}} = 0,$$

$$(29) \quad 5 d - 2 \sqrt{r^2 - 1/2 s^2} = 0.$$

Zu den vier Gleichungen (26) bis (29) nehmen wir noch Gl. (8):

$$(8) \quad I_c = 2 s^2 m_H$$

hinzu, um die fünf Unbekannten  $r$ ,  $s$ ,  $d$ ,  $R$  und  $\Phi$  zu bestimmen. Gemäß den zwei mit den Feinstrukturabständen verträglichen Werten von  $I_c$ <sup>1)</sup> beträgt  $s$  entweder  $1,05 \cdot 10^{-8}$  oder  $1,96 \cdot 10^{-8}$ . Aus (27) bis (29) folgen für  $r$  die zwei Werte 1,19 und 2,23. Durch Vergleich mit den aus den Feinstrukturen berechneten Werten können wir sofort den höheren Wert von  $s$  und  $r$  ausschalten und erhalten aus (26) bis (29):

$$s = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad r = 1,19 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad d = 0,373 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$R = 1,19 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad \Phi^2 = -282 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül.}$$

Es ist hier also wieder die Pyramide etwas stabiler als das Tetraeder.<sup>2)</sup>

Die Gleichgewichtsbedingung (29) gibt uns direkt die Verschiebung des C-Kerns aus der Mitte der Elektronenkugel als Funktion von  $r$  und  $s$ . Diese Verschiebung beträgt zwei Fünftel von der „Höhe“ der Pyramide, also gerade genug, damit der resultierende Dipol des ganzen Moleküls gleich Null wird. Dieses Resultat ist unabhängig von den Werten von  $r$  und  $s$  oder irgendeines Parameters; es folgt vielmehr, wie man sich leicht überzeugt, direkt aus der Annahme von gleichmäßiger Verteilung der negativen Volumenladung<sup>4)</sup> (quasi elastische Bindung der Kerne).

1) Vgl. S. 184.

2) Vgl. S. 186.

3) Vgl. S. 186.

4) Dieselbe Annahme ergibt bei  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HF}$  auch Dipol gleich Null. Der hier beobachtete Dipol wäre also, nach dieser Auffassung, ein Maß für die Abweichung der tatsächlichen Elektronenkonfiguration von einer gleichmäßigen Volumenverteilung.

## § 16. Die Eigenschwingungen

Die Symmetriebetrachtungen von § 9 sind ganz unabhängig von irgendeiner speziellen Form des Potentialausdruckes, und die resultierenden Schwingungsformen werden deshalb hier genau dieselben sein wie im I. Teil. Die  $a_{ik}$ , die nur von den Massen abhängen, sind auch dieselben. Die  $b_{ik}$  müssen natürlich aus dem neuen Potentialausdruck (26) berechnet werden, wobei neben  $r$  und  $s$  die neue unabhängige Variable  $d$  hinzukommt. Zur Beschreibung der Schwingungen wählen wir genau dieselben Koordinaten  $q_1, q_2, q_3$  und  $q_4$  wie im I. Teil.<sup>1)</sup>

Wir schreiben zunächst die  $b_{ik}$  als Funktionen der zweiten Ableitungen des Potentials nach  $r, s$  und  $d$ :

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} b_{ik} &= \Phi_{q_i q_k} = \Phi_{rr} r_{q_i} r_{q_k} + \Phi_{ss} s_{q_i} s_{q_k} + \Phi_{dd} d_{q_i} d_{q_k} + \\ &+ \Phi_{rs} (r_{q_i} s_{q_k} + r_{q_k} s_{q_i}) + \Phi_{rd} (r_{q_i} d_{q_k} + r_{q_k} d_{q_i}) + \\ &+ \Phi_{sd} (s_{q_i} d_{q_k} + s_{q_k} d_{q_i}). \end{aligned} \right.$$

Bei den antisymmetrischen Schwingungen ( $i = 3, 4; k = 3, 4$ ) ist  $d_{q_3} = d_{q_4} = 0$ , d. h. alle Glieder mit  $d$  fallen fort und (30) geht in (15) über. Wir können also sofort die Gleichungen (15) und (23) [aber *nicht* (23')] auf diesen Fall anwenden.

Wir stellen, der Übersichtlichkeit halber, die Ableitungen der  $r, s$  und  $d$  nach den  $q$  zusammen:

$$\begin{array}{lll} r_{q_1} = \sin \delta/2 & s_{q_1} = \sqrt{2} & d_{q_1} = 0 \\ r_{q_2} = -\frac{1}{3} \cos \delta/2 & s_{q_2} = 0 & d_{q_2} = -\frac{1}{3} \\ r_{q_3} = \pm \sin \varphi/2 & s_{q_3} = \pm 1 & d_{q_3} = 0 \\ r_{q_4} = \mp \cos \varphi/2 (1 + \frac{1}{3} \sin^2 \psi/2) & s_{q_4} = \mp \sin \psi/2 & d_{q_4} = 0 \end{array}$$

Indem wir die Werte  $r = 1,19, s = 1,05$  einführen, folgt:

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{lll} r_{q_1} = 0,626 & s_{q_1} = 1,41 & d_{q_1} = 0 \\ r_{q_2} = -1,04 & s_{q_2} = 0 & d_{q_2} = -0,33 \\ r_{q_3} = \pm 0,441 & s_{q_3} = \pm 1 & d_{q_3} = 0 \\ r_{q_4} = \mp 0,970 & s_{q_4} = \mp 0,491 & d_{q_4} = 0 \end{array} \right.$$

1) Vgl. S. 190 u. 193.

Die Werte der zweiten Ableitungen des Potentials (26) sind:

$$(32) \left\{ \begin{array}{l} \Phi_{rr} = e^2 \left[ \frac{40}{R^3} + \frac{48}{r^3} + \frac{40 r^3 d}{R^3 (r^2 - \frac{1}{2} s^2)} - \frac{40 d}{R^3 \sqrt{r^2 - \frac{1}{2} s^2}} \right] = 13,2 \cdot 10^6 \\ \Phi_{ss} = e^2 \left[ \frac{10,8}{s^3} + \frac{10 s^2 d}{R^3 (r^2 - \frac{1}{2} s^2)} + \frac{20 d}{R^3 \sqrt{r^2 - \frac{1}{2} s^2}} \right] = 3,89 \cdot 10^6 \\ \Phi_{dd} = e^2 \left[ \frac{100}{R^3} \right] = 13,5 \cdot 10^6 \\ \Phi_{rs} = e^2 \left[ \frac{-20 r s d}{R^3 (r^2 - \frac{1}{2} s^2)} \right] = -1,55 \cdot 10^6 \\ \Phi_{rd} = e^2 \left[ \frac{40 r}{R^3 \sqrt{r^2 - \frac{1}{2} s^2}} \right] = -6,90 \cdot 10^6 \\ \Phi_{sd} = e^2 \left[ \frac{20 s}{R^3 \sqrt{r^2 - \frac{1}{2} s^2}} \right] = 3,04 \cdot 10^6 \end{array} \right.$$

Wir setzen die Werte aus (31) und (32) in (30) bzw. (15) ein und erhalten:

$$b_{11} = 10,2 \cdot 10^6; \quad b_{12} = -6,32 \cdot 10^6; \quad b_{22} = 11,0 \cdot 10^6$$

$$b_{33} = 5,08 \cdot 10^6; \quad b_{34} = -5,70 \cdot 10^6; \quad b_{44} = 11,8 \cdot 10^6$$

Aus diesen Werten der  $b_{ik}$  und den Werten der  $a_{ik}$  aus (14) und (22) folgt:

$$\omega_1^2 = -2,25 \cdot 10^{30}; \quad \omega_2^2 = -0,55 \cdot 10^{30};$$

$$\omega_3^2 = -2,41 \cdot 10^{30}; \quad \omega_4^2 = -0,28 \cdot 10^{30}.$$

Die  $\omega$  sind hier wieder sämtlich imaginär. Nach dem Ansatz (11) sind also die Schwingungen reell und die Stabilität der Pyramide ist erwiesen.

Die entsprechenden Wellenlängen sind:

$$\lambda_1 = 1,26 \mu; \quad \lambda_2 = 2,54 \mu; \quad \lambda_3 = 1,29 \mu; \quad \lambda_4 = 3,56 \mu.$$

Die Richtungen der Normalkoordinaten sind:

$$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)_{\omega_1} = 0,72; \quad \vartheta_1 = 36^\circ,$$

$$\operatorname{tg} \vartheta_2 = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)_{\omega_2} = -1,03; \quad \vartheta_2 = 134^\circ,$$

$$\operatorname{tg} \vartheta_3 = \left( \frac{A_4}{A_3} \right)_{\omega_3} = 1,58; \quad \vartheta_3 = 58^\circ,$$

$$\operatorname{tg} \vartheta_4 = \left( \frac{A_4}{A_3} \right)_{\omega_4} = -0,58; \quad \vartheta_4 = 150^\circ.$$

Wir berechnen hieraus die Intensitäten<sup>1)</sup> und stellen sie mit den übrigen Daten zusammen:

	Symmetrisch:			Antisymmetrisch:	
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	
$\lambda$ Berechn.	1,26	2,54	1,29	3,56	
$\lambda$ Beob.		3,31		7,7	
Intens.	100	18	41	0,8	

Daß die berechneten Wellenlängen zu klein herauskommen, liegt sicherlich zum Teil daran, daß wir die Elektronenkugel als starr angenommen haben. Ohne diese Zwangsbedingung werden, nach bekannten Sätzen der Dynamik, die Eigenfrequenzen kleiner ausfallen. Die Mitbewegung der negativen Ladung läßt sich jedoch ohne eine genauere Kenntnis ihrer Verteilung nicht berechnen. Wir begnügen uns mit dem Hinweis darauf, daß eine Änderung der Frequenzen jedenfalls mit einer Änderung der Intensitätsverhältnisse verbunden sein wird, so daß wir den oben angeführten Werten nicht zuviel Vertrauen schenken dürfen.

#### Schlußbemerkung und Zusammenfassung

In Anbetracht der allgemein beobachteten Tetraedersymmetrie der Kohlenstoffvalenz dürfte es sehr gewagt scheinen, dem Pyramidenmodell des Methan eine allzugroße Realität beizumessen. Doch spricht, wie wir verschiedentlich hervorgehoben haben, bereits das Vorhandensein zweier verschiedener Linienabstände in den ultraroten Banden gegen das Tetraedermodell, während die Pyramidenform diesen Charakter des Spektrums zwanglos erklärt und auch mit anderen Beobachtungstatsachen nicht in Widerspruch steht. Die stereochemischen Tatsachen zeigen allerdings, daß in sehr vielen chemischen Verbindungen das Kohlenstoffion sicherlich in der Mitte eines von vier anderen Ionen gebildeten Tetraeders liegen muß. Doch sind auch verschiedene Ausnahmen von dieser Anordnung beobachtet worden, und zwar ist im Falle des  $C(CH_2OH)_4$  durch Röntgenaufnahmen festgestellt worden<sup>2)</sup>, daß es sich hier gerade

1) Vgl. § 12.

2) H. Mark u. K. Weissenberg, Ztschr. f. Phys. 17. S. 301. 1923 und M. Huggins u. S. Hendricks, Journ. Am. Chem. Soc. 48. S. 164. 1926.

um die Pyramidenform handelt. Es ist keine Tatsache bekannt, die der Annahme direkt widerspräche, daß Methan zu diesen Ausnahmefällen gehört. Daß bei Ersatz der H-Kerne durch kompliziertere Substituenten das Pyramidenmodell leicht in die Tetraederform umklappen kann, ist wegen des geringen Unterschiedes in der energetischen Stabilität der beiden Modelle (vgl. § 8) durchaus plausibel.

Betrachten wir zum Schlusse die Reihe der „Pseudoatome“:  $\text{FH}$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ . Hier spricht alles dafür, daß bei den ersten drei Substanzen der Kern des negativen Ions durch die herangezogenen H-Kerne aus der Mitte der umgebenden Elektronenschalen verschoben wird<sup>1)</sup>, so daß bei  $\text{OH}_2$  die Gleichgewichtskonfiguration ein Dreieck, bei  $\text{NH}_3$  eine Pyramide mit dreieckiger Basis wird. Nach der Annahme, daß die Entstehungsart des Methan analog verläuft, ergibt sich die Pyramidenform desselben als Fortsetzung dieser Reihe.

Im einzelnen wird angenommen, daß der C-Kern an der Spitze, die vier H-Kerne an den Ecken der quadratischen Basis liegen. Dieses Modell wird so eingerichtet, daß es mit den beobachteten Linienabständen der Banden übereinstimmt. Die weiteren Eigenschaften werden dann nach zwei Methoden berechnet. In einem ersten Teil wird das Molekül als ein Gebilde von Punktladungen und Dipolen betrachtet. Bei Benutzung von zwei empirischen Konstanten (Linienabstände der zwei starken Banden bei  $3,3 \mu$  und  $7,7 \mu$ ) werden Größe und Gestalt, Polarisierbarkeit des C-Ions und potentielle Energie in guter Übereinstimmung mit anderweitigen Beobachtungen berechnet. Für die Kernschwingungsfrequenzen ergibt sich die richtige Größenordnung.

In einem zweiten Teile wird eine durch die Natur des Moleküls nahegelegte Methode angewandt, wonach sämtliche Elektronen als eine negative gleichmäßige Volumenladung schematisiert werden. Es geht nur ein einziger Parameter in die Rechnungen ein, weshalb auch eine Beobachtung (Linienabstand einer Bande) genügt, um die übrigen Daten zu berechnen. Es zeigt sich, daß der permanente Dipol des Moleküls stets Null sein muß, unabhängig von Größe und Gestalt und

1) F. Hund, a. a. O.

Wert des Parameters. Die übrigen Ergebnisse sind im wesentlichen dieselben wie im ersten Teil; für die Frequenzen ergeben sich etwas andere Werte.

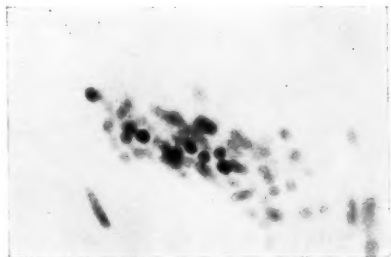
Zum Vergleich mit der Pyramide wird für das Tetraedermodell Größe, Gestalt und Energie berechnet. Das Pyramidenmodell ist nach beiden Ansätzen (Teil I und II) die stabilere Form.

Meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Sommerfeld, sowie Hrn. Prof. Herzfeld bin ich für vielfachen Rat und gütige Hilfe zu tiefem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich an dieser Stelle der Universität Harvard meinen Dank aussprechen für die Bewilligung der Sheldon Fellowship, welche meinen Aufenthalt in München ermöglichte.

München, Institut für theoretische Physik, Juni 1926.

(Eingegangen 20. Juli 1926)





Brennfleckaufnahme (nat. Größe)

Fig. 4



Wo-Spitze 0,3 mm Durchmesser, 500fache Vergrößerung

Fig. 5